

Auger- und Sekundärelektronenemission
von Silizium, ausgewählten Metallen,
Legierungen und kovalenten Verbindungen,
als Antwort auf Wechselwirkung von
Ionen im Energiebereich MeV/amu
mit Festkörpern

von

Wolfgang Schmidt
aus Ebersdorf

Duss Erlangen





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Auger- und Sekundärelektronenemission
von Silizium, ausgewählten Metallen,
Legierungen und kovalenten Verbindungen,
als Antwort auf Wechselwirkung von
Ionen im Energiebereich MeV/amu
mit Festkörpern

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Wolfgang Schmidt
aus Ebersdorf

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10. August 1984

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte: Professor Dr. G. Saemann-Ischenko
Physikalisches Institut der
Universität Erlangen-Nürnberg

Zweitberichterstatte: Professor Dr. K. Müller
Institut für Angewandte Physik der
Universität Erlangen-Nürnberg

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Überblick	3
1.1 Die Sekundärelektronenspektren von Gasen	6
1.2 Die Röntgenemission von Gasen und Festkörpern nach Beschuß mit MeV/amu Ionen	13
1.3 Ioneninduzierte Augerspektroskopie an Festkörpern	19
2. Experiment	27
2.1 Apparatur	28
2.2 Probenpräparation	38
2.3 Auswertung der Spektren, Sekundärelektronenuntergrund	45
3. Ergebnisse und Diskussion	56
3.1 Gesamtverlauf der Spektren, Untergrund	58
3.2 Die Si-KLL-Augerübergänge	65
3.3 Die L _{2,3} VV-Augerübergänge	73
3.4 Die CVV-Augerübergänge in Cu, Ni und den Legierungen mit Mg bzw. Si	82
4. Theorie	86
4.1 Anregung der Elektronenhüllen beim Ion-Atom-Stoß	87
4.1.1 Coulombanregung	87
4.1.2 Weitere Prozesse der Locherzeugung in inneren Schalen	103
4.1.3 Mehrfachionisation	108
4.2 Augerübergänge	114
4.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit	114
4.2.2 Augerenergien	123
Zusammenfassung	128
Literaturverzeichnis	131

Einleitung

Ionenbeschleuniger werden heute in vielen Bereichen der Festkörper- und Atomphysik verwendet. In der Festkörperphysik z.B. werden Implantatoren, d.h. Beschleuniger für hohe Ionenströme bei Energien bis zu einigen hundert keV, als Werkzeug eingesetzt, mit dem sonst nicht zugängliche Materialien hergestellt werden können. Daneben wurde eine ganze Reihe von Spektroskopien entwickelt, die sich der beim Ionenbeschuss aus dem Festkörper ausgelösten Teilchen wie Sekundärionen, Elektronen oder Photonen bedienen. Mit diesen Spektroskopien können Festkörpereigenschaften untersucht oder quantitative Analysen durchgeführt werden (Protoneninduzierte Röntgenemission, Rutherfordstreuung und Channeling, Streuung langsamer Ionen an Oberflächen).

In dieser Arbeit wird die Auger- und Sekundärelektronenemission von Festkörpern bei Ionenbeschuss behandelt. Von besonderer Bedeutung war dabei die Verwendung hoher Projektilenergien im MeV-Bereich und der Vergleich zwischen der Anregung mit Protonen und schweren Ionen. Bei diesen Energien ist die Projektilgeschwindigkeit vergleichbar mit der mittleren Geschwindigkeit der gebundenen Elektronen im Targetatom. Zu Beginn dieser Arbeit existierten nur wenige Messungen an Festkörpern in diesem Energiebereich; vielmehr wurde entweder die Elektronenemission von Gasen oder die Röntgenemission von Gasen bzw. Festkörpern untersucht. Die mit hoher Energieauflösung gemessenen Spektren zeigten dabei neben den normalen Auger- bzw. Röntgenlinien sog. Satellitenlinien, die durch Mehrfachionisation der inneren atomaren Schalen beim Ionenbeschuss verursacht werden. Liegt das Targetatom in verschiedenen chemischen Verbindungen bzw. Festkörperumgebungen vor, so wird die Intensität der Röntgensatelliten durch die chemische Umgebung beeinflusst.

Der Einfluß der chemischen Umgebung auf die Mehrfachionisation wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Augerspektroskopie untersucht, wobei besonders die CVV-Übergänge von Interesse waren (C ist eine innere Schale und V das Valenz- bzw. Leitungsband). Der Vorteil der Augeremission im Vergleich zur Röntgenemission ist

die höhere Übergangswahrscheinlichkeit in Elementen mit kleiner Ordnungszahl und in den äußeren Elektronenschalen bzw. Bändern des Festkörpers. Um Spektren zu erhalten, die repräsentativ für den untersuchten Festkörper sind, waren die hohen Projektilenergien unbedingt erforderlich. Bei niederenergetischen Ionen treten nämlich Sputter- und Verlagerungsprozesse im oberflächennahen Bereich auf, die die Interpretation der Elektronenspektren zusätzlich erschweren.

Den weitaus größten Anteil an der Ioneninduzierten Elektronenemission eines Festkörpers haben Sekundärelektronen mit einer kontinuierlichen Energieverteilung. Diese bilden einen hohen Untergrund, auf dem die Augerpeaks sitzen. Der Verlauf dieses Untergrundes, für den nur wenige energieaufgelöste Messungen bei MeV-Ionenenergien existierten, wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Denn ein genaueres Verständnis seiner Energieverteilung ist wünschenswert, um ihn von den vergleichsweise kleinen Augerpeaks trennen zu können.

Kapitel 1 gibt einen groben Überblick über die Messungen anderer Gruppen, die zur Deutung der Ergebnisse dieser Arbeit benötigt werden. Damit soll ein Einblick in einige wichtige Erkenntnisse auf dem Gebiet der Elektronen- und Röntgenemission beim Ion-Atom Stoß gegeben werden. Kapitel 2 beschreibt die neu aufgebaute Apparatur zur "on-beam" Spektroskopie am Erlanger Tandembeschleuniger und weitere experimentelle Details. Im Kapitel 3 folgen die Ergebnisse der Ioneninduzierten Augerspektroskopie und deren Deutung. Einige theoretische Gesichtspunkte, die zum Verständnis der beobachteten Effekte nötig sind, werden im Kapitel 4 vorgestellt. Dabei wurden die Abschnitte 4.1.1 und 4.2.1 etwas länger abgefaßt, als es zum Verständnis von Kap.3 nötig ist. Der Gang der Herleitung kann jedoch damit schrittweise verfolgt werden und die verwendeten einfachen Modelle geben bereits einen guten Einblick in die zu erwartenden Phänomene.

1. Überblick

Beim Beschuß von Festkörpern oder Gasen mit Ionen können die Projektile gestreut, "absorbiert" oder in ihrer Elektronenhülle angeregt werden und es werden aus dem Target sekundäre Teilchen wie Elektronen, Photonen oder Ionen emittiert. Die Untersuchung der Emission von Elektronen oder Photonen wird seit langem von vielen Arbeitsgruppen intensiv betrieben, wobei sowohl die Fragestellungen als auch die experimentellen Techniken sehr unterschiedlich sind. Daher soll hier nur eine grobe Übersicht über die verschiedenen Aufgabenstellungen und deren Ergebnisse gegeben werden.

Die Verwendung gasförmiger Targets (Gase oder Dämpfe) dient zur experimentellen Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für die Anregung der Elektronenschalen beider Partner beim Ion-Atom-Stoß und dem Vergleich mit der Theorie. Dabei stand zunächst der Ionisierungsquerschnitt für die innersten Schalen (K- oder L-Schalen) im Vordergrund. Heute dagegen gilt das Interesse mehr der Erzeugung höher angeregter Atome (d.h. mehrfachionisierter Atome oder Atome mit Elektronen in äußeren, normalerweise unbesetzten Schalen) und den in solchen Systemen auftretenden Übergängen mittels Emission von Augerelektronen oder Röntgenquanten. Ebenso wichtig ist dabei die Erforschung der Stoßvorgänge selbst, bei denen solche "exotische" Systeme erzeugt werden. Derartige Experimente unter Einzelstoßbedingungen sind z.B. wichtig zur Klärung von Fragen aus der Plasmaphysik, bei denen es um die Wechselwirkung angeregter Atome oder Ionen mit Atomen im Grundzustand geht.

In ähnliche Richtung zielen Experimente, die dünne Folien als Targets verwenden; "dünn" heißt dabei, die Ionen sollen die Folien ohne großen Energieverlust durchdringen können. Damit lassen sich ebenfalls hochangeregte Projektilionen erzeugen und die Übergänge in deren Elektronenhüllen spektroskopieren, wobei zur Zeit besonders der Einfang von Elektronen in Kontinuumszustände intensiv untersucht wird. Aber auch die Emission von Sekundärelektronen aus der Folie und die Ausbildung einer "Bugwelle" um das Projektil im "Fermisee" der Elektronen des Festkörpers wird mit solchen Anordnungen untersucht /Lat1/.

Die Verwendung von Festkörpertargets schließlich kann zur Klärung von Fragen der Ion-Festkörperwechselwirkung beitragen. Dazu werden vor allem die emittierten Sekundärteilchen, also Ionen, Elektronen und Photonen spektroskopiert; die Projektile selbst bleiben ja meist im Target stecken. Bei der Spektroskopie der von angeregten Targetatomen ausgesandten Elektronen und Photonen zeigt sich ein starker Einfluß der Festkörperumgebung des Atoms auf die Bindungsenergie der Elektronen und auf die Übergangswahrscheinlichkeiten; d.h. diese Größen variieren mit der chemischen Verbindung, in der das Element vorliegt. Diese Effekte wurden bisher besonders intensiv anhand der Röntgenemission untersucht. Denn die Messung der Sekundärelektronen erfordert aufgrund der geringen Austrittstiefe von Elektronen aus dem Festkörper ($\approx 10\text{\AA} - 100\text{\AA}$) einen höheren Aufwand hinsichtlich der Vakuumtechnologie. Erst seitdem die Methoden zur Erzeugung von Ultrahochvakuum und zur Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit kommerziell und standardisiert zur Verfügung stehen, kann die Elektronenspektroskopie Resultate liefern, die signifikant für den untersuchten Festkörper sind. Dabei wurden neue eigenständige Fragestellungen aufgeworfen. Eine davon betrifft die Emission von Elektronen mit einer fast strukturlosen, kontinuierlichen Energieverteilung, die nur wenig vom verwendeten Targetmaterial abzuhängen scheint. Diese Sekundärelektronen bestimmen im wesentlichen die Zahl γ der pro Projektil aus dem Target freigesetzten Elektronen. Dieses γ jedoch hängt sehr stark vom Target und dessen Oberflächenbeschaffenheit ab, wodurch ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment erschwert wird.

Insgesamt zeigt sich, daß die Elektronen- bzw. Photonenemission nach Ionenbeschuß durch eine Vielzahl von Parametern beeinflußt wird; etwa durch den Aggregatzustand und die chemische Zusammensetzung des Targets, durch die Masse, Ladung und Energie des Projektils. Die Messung der Sekundärteilchen schließlich kann energie- und (oder) winkeldispersiv oder integral erfolgen. Daher kann im folgenden nur ein grober Überblick über die wichtigsten Fragestellungen und Experimente erfolgen, die zur Deutung der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen von Bedeutung sind. Dabei soll gezeigt werden, daß diese Untersuchungen eine sinnvolle Ergänzung der Arbeiten anderer Gruppen darstellen, und zwar

hinsichtlich der Projektilenergie und -masse und bezüglich der
Verwendung von Festkörpertargets.

1.1 Die Sekundärelektronenspektroskopie von Gasen

Sei längerer Zeit existieren Messungen der Sekundärelektronenverteilung von Gas-Targets bei Beschuß mit Ionen. Die dabei untersuchten Stoßsysteme sind denen aus dieser Arbeit sehr ähnlich, und zwar sowohl hinsichtlich der Ordnungszahl der Targetatome (Elemente aus der dritten Zeile des periodischen Systems) als auch der Masse und des Energiebereichs der Projektile.

In Abb. 1 sind die Sekundärelektronenspektren von O_2 bei Beschuß mit O^{+} Ionen für verschiedene Projektilenergien gezeigt /Sto1/. Aufgetragen ist die Zahl der Sekundärelektronen pro Energieintervall multipliziert mit deren Energie E über der Energie. Die Darstellung erfaßt den ganzen Energiebereich (etwa 0eV bis 4keV), in dem bei der gegebenen Projektilenergie Elektronen auftreten. Die Multiplikation der Ordinatenwerte mit der Energie erfolgte, um die bei höherer Energie liegenden Strukturen deutlicher hervortreten zu lassen. Die mit P bzw. T bezeichneten Peaks resultieren aus der Emission vom Projektil bzw. vom Target, wobei folgende Prozssse zugrunde liegen /Sto2/:

a) soft-collision und binary-collision

Die Elektronenemission erfolgt hierbei durch direkte Ionisation der äußeren Schale des Targetatoms, d.h. es handelt sich um einen Stoß zwischen dem Projektil und einem praktisch ruhenden und freien Elektron. Die beiden Peaks entsprechen dem maximalen bzw. minimalen Impulsübertrag auf das freie Elektron. Die soft-collision Elektronen erscheinen unter allen Winkeln und bei allen Projektilenergien in der Nähe von $E \approx 0$. Für die Schwerpunktsenergie E_s des binary-collision Peaks dagegen gilt (falls $m_e \ll m_1$):

$$E_s = 4 \frac{E_1 m_e}{m_1} \cos^2 \theta, \quad \text{mit } \theta < \frac{\pi}{2} \quad (1)$$

Dabei sind E_1 und m_1 die Energie und die Masse des Projektils, m_e die Elektronenmasse und θ der Winkel unter dem die betrachteten Elektronen emittiert werden, bezogen auf die Richtung der Geschwindigkeit des Projektils vor dem Stoß. (1) ergibt sich einfach aus Energie- und Impulserhaltung für den elastischen Stoß.

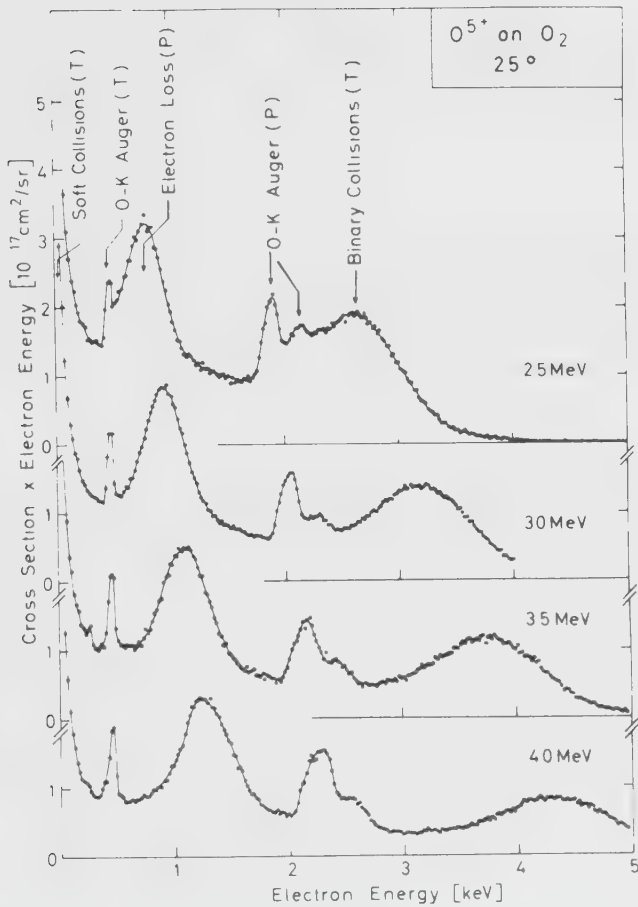


Abb. 1 Sekundärelektronenspektren von Sauerstoff bei Schwerionenbeschuß für verschiedene Projektilenergien und für einen Beobachtungswinkel $\theta = 25^\circ$ (bezogen auf die Richtung der Projektilgeschwindigkeit) /Sto/ (1974).

Man erkennt, daß sich für die maximale, im direkten Stoß auf das Elektron übertragbare Energie ungefähr ergibt:

$$E_{b,max} = \frac{4m_e}{m_1} E_i \approx \frac{2,18 \cdot 10^{-3}}{A_1} E_i \quad (2)$$

Mit A_1 = Massenzahl des Projektils.

b) electron-loss

Die Elektronenemission erfolgt aus der äußeren Schale des Projektils durch elastische Streuung der quasifreien Elektronen am abgeschirmten Coulombpotential des Targetkerns. Für die Schwerpunktsenergie E_i des electron-loss Peaks gilt:

$$E_i = \frac{E_i m_e}{m_1} = \frac{1}{4} E_{b,max} \quad (3)$$

E_i ist also winkelunabhängig und nur durch die Geschwindigkeit des Projektils gegeben ($v_i = v_1$). Allerdings nimmt die Intensität des electron-loss Peaks mit zunehmendem Winkel θ stark ab, denn bei elastischer Streuung am Coulombfeld steigt der Wirkungsquerschnitt für Streuung in Vorwärtsrichtung stark an. Man bezeichnet diese Emission in Vorwärtsrichtung auch als ELC-Emission (electron loss to the continuum) /Bre1/. Es ist gesichert, daß zu diesen Elektronen, die eine "cusp"-förmige Geschwindigkeitsverteilung besitzen, auch solche aus der ECC-Emission (electron capture into the continuum) beitragen. Das sind Elektronen, die vom Target in Kontinuumszustände eingefangen werden.

c) target-Auger

Diese Elektronen stammen aus einem Augerübergang in einem angeregten oder ionisierten Targetatom. Die Lage, Breite und Intensität des Peaks hängt nicht vom Emissionswinkel oder der Projektilenergie ab. Denn die Emission erfolgt lange nach dem Stoß von einem praktisch ruhenden Atom; d.h. der Impulsübertrag vom Projektil auf das Target ist vernachlässigbar.

d) projectile-Auger

Die Augerelektronenemission aus einem angeregten Projektil variiert in Intensität, Breite und Lage der Linie mit der Projektilenergie und dem Emissionswinkel. Denn für die Emission aus einer bewegten Quelle gilt /Rud1/:

$$E_e' = E_e + t - 2\sqrt{E_e t} \cos\theta \cos\beta \quad (4)$$

Dabei gilt E_e , E_e' = Augerenergien im Laborsystem bzw. im Ruhesystem des Emitters; β = Streuwinkel des Projektils; $t = E_{im}/m_i$. Für $t/E_e \gg 1$, was hier erfüllt ist, werden die Augerelektronen nur in Vorwärtsrichtung für $\theta < 43^\circ$ emittiert und (4) hat zwei Lösungen für E_e ; daher die beiden projectile-Auger Peaks.

Neben dem in Abb. 1 gezeigten Übersichtsspektrum existieren auch Messungen der Target-Auger-Peaks mit höherer Auflösung. Dabei zeigt es sich, daß diese Peaks meist in mehrere Linien aufgelöst sind und daß die Form und Zahl dieser Linien entscheidend vom gewählten Projektil abhängt. Die ersten Messungen der Augeremission nach Beschuß mit schweren Ionen wurden am Edelgas Neon durchgeführt (Abb. 2 /Mat1/). Nach Anregung mit Elektronen erkennt man die normalen, zum KLL-Übergang gehörenden Linien die sog. Diagramm-Linien), die sich gemäß der möglichen Zwei-Loch-Endzustände klassifizieren lassen und deren Energien und Intensitäten sich gut theoretisch berechnen lassen /Kör1/, /Mat2/. Bei Anregung mit einem Projektil mit höherer Kernladung dagegen erscheint ein Wald von Linien, sog. Satellitenlinien, im Spektrum. Diese Linien entsprechen Übergängen im Ne, das im Anfangszustand in der L-Schale mehrfach ionisiert ist. Sie werden daher auch mit $K^{-1}L^{-n} - L^{-(n+2)}$ oder $(1s)^{-1}(2s2p)^{-n} - (2s2p)^{-(n+2)}$ bezeichnet, wobei vor dem Bindestrich der Anfangszustand und dahinter der Endzustand steht. In Abb. 2 sind die theoretischen Energien dieser Übergänge im mehrfach ionisierten Atom mit eingetragen.

Allgemein gilt, daß mit wachsender Projektilkernladung die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachionisation ansteigt. Protoneninduzierte Spektren sind mit elektroneninduzierten praktisch identisch, während bei höher geladenen Projektilen die Satellitenlinien auftau-

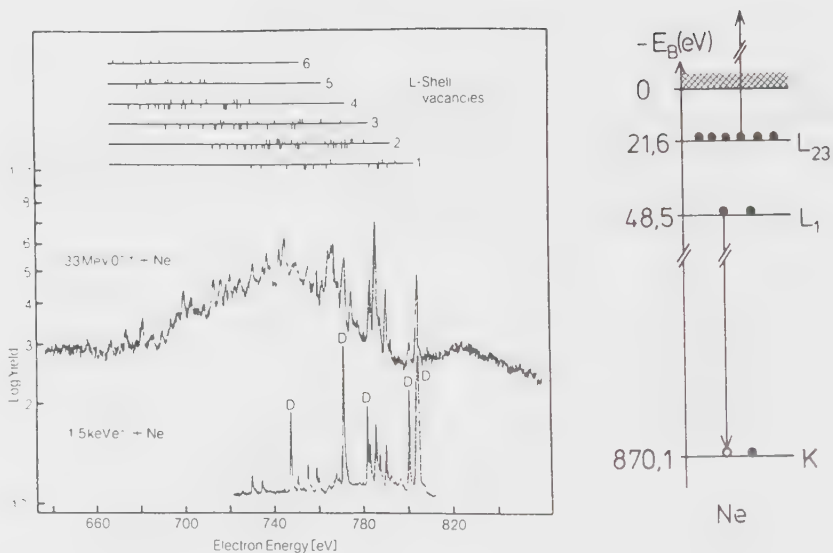


Abb. 2 Vergleich der K-Augerelektronenspektren von Ne nach Beschuß mit Elektronen bzw. Sauerstoffionen. Die normalen "Diagrammlinien" sind mit D gekennzeichnet. Die berechneten Satellitenenergien, aufgegliedert nach der Anzahl der L-Schalen Löcher, sind eingezeichnet /Mat1/ (1973). Daneben ist ein KLL-Augerübergang im Neon schematisch aufgezeichnet.

chen (Abb. 3 /Sto3/). Die Ionisation des Ne-Atoms kann soweit getrieben werden, daß praktisch alle L-Elektronen im Stoß entfernt werden (siehe das Xe-induzierte Spektrum in Abb. 3). Die Zahl der möglichen Augerübergänge nimmt dann wieder ab; die noch verbleibenden Linien resultieren aus Übergängen im Li-ähnlichen Ne. So wurden die beiden stärksten Linien zwischen 650eV und 700eV Anfangszuständen der Form $1s2s^1(^3S)$ bzw. $1s2s2p(^4P)$ zugeordnet /Sto3/. Die in Abb. 3 auf der hochenergetischen Seite der Diagrammlinien, d.h. oberhalb 800eV erscheinenden Strukturen werden entweder durch Übergänge hervorgerufen, an denen eine doppelt ionisierte K-Schale (sog. Hypersatellitenlinien) beteiligt ist, oder durch Übergänge, bei denen ein äußeres Elektron in eine Schale mit größerer Hauptquantenzahl angeregt war (Rydbergzustände). Es existieren auch Messungen an Elementen aus der zweiten Zeile des periodischen Systems. Hierbei werden meist die LMM-Übergänge betrachtet; Abb. 4 /Man1/ und Abb. 5 /Scn1/ zeigen Messungen an Argon und lassen den gleichen Effekt wie vorher bei Neon erkennen.

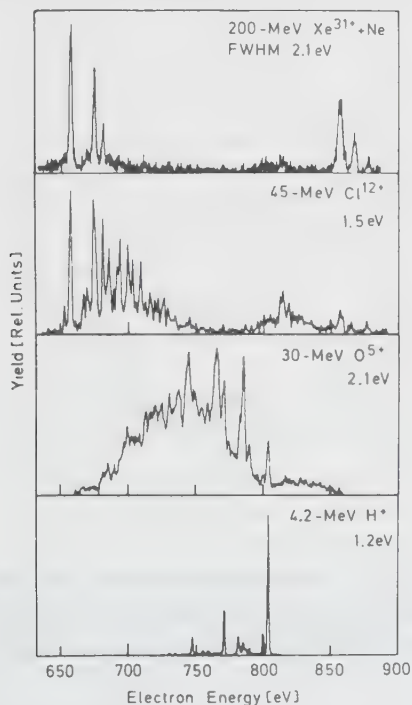


Abb. 3 Das K-Augerspektrum von Ne nach Anregung mit verschiedenen Projektilen. Bei jedem Spektrum ist die gemessene Linienbreite FWHM (full width at half maximum) mit angegeben. Die Daten stammen von verschiedenen Autoren, das Gesamtbild ist aus /Sto3/ (1977) entnommen.

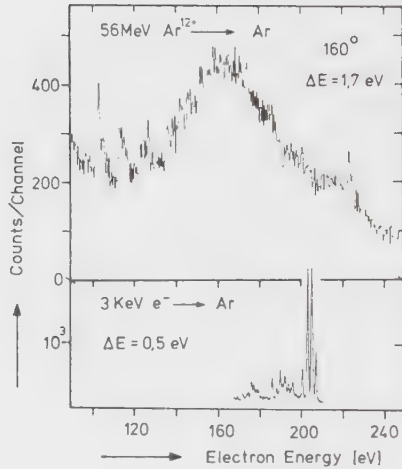


Abb. 4 Das LMM-Augerspektrum von Ar im Vergleich zwischen Anregung mit Elektronen und 56 MeV Ar-Ionen /Man1/ (1977).

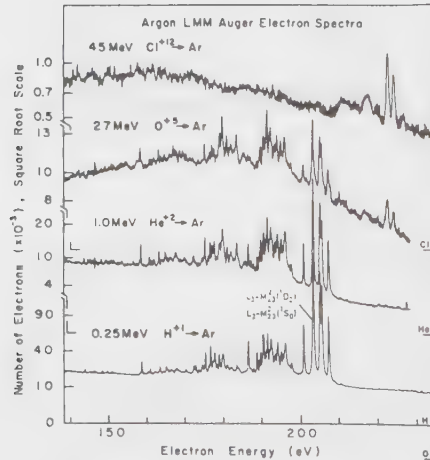


Abb. 5 Vergleich der Ar-LMM-Augerspektren bei Beschuss mit verschiedenen Projektilen; der Beobachtungswinkel beträgt 90° und die Energieauflösung 0,2 eV. Die Struktur bei 220 eV wird einem Natrium-ähnlichen Anfangszustand zugeordnet /Scn1/ (1976)

1.2 Die Röntgenemission von Gasen und Festkörpern nach Beschuß mit MeV/amu Ionen

Die Mehrfachionisation innerer Schalen bei Schwerionenanregung wurde jedoch nicht mit Hilfe der Augerspektroskopie entdeckt, sondern bei der Messung von $K\alpha$ -Röntgenspektren. Eine neuere Messung an Ar zeigt Abb. 6 /Scm1/. Hier sind die Röntgenspektren nach Anregung mit Projektilen mit steigender Kernladung aufgetragen. Auch dabei erkennt man, daß nach Protonenanregung praktisch nur die $K\alpha$ -Linie ($K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ werden nicht aufgelöst) vorhanden ist und daß bei den schweren Projektilen verstärkt Satellitenlinien auftauchen. Diese werden, genau wie im Falle der Augerspektren des Ne, durch Anfangszustände mit mehrfach ionisierter L-Schale hervorgerufen, d.h. durch Übergänge der Art $K^{-1}L^{-n} - L^{-n+1}$. Im Gegensatz zu den Augersatelliten erscheinen die Röntgensatelliten jedoch auf der hochenergetischen Seite der Diagrammlinie.

Auch in den Röntgenspektren wird beobachtet, daß bei hoher Projektilladung und -energie das Targetatom fast vollständig ionisiert werden kann, so etwa am Beispiel von Ne (Abb. 7/Wat1/) nach Beschuß mit verschiedenen Projektilen. Neben den Satellitenlinien im Energiebereich zwischen 849eV und 921eV (Anfangszustand $K^{-1}L^{-n}$ mit $n=0,\dots,7$) tauchen sog. Hypersatellitenlinien im Bereich zwischen 943eV und 1020eV auf (Anfangszustand $K^{-2}L^{-n}$). Die oberhalb 1020eV erscheinenden Peaks stammen von Übergängen in noch höher ionisiertem Neon, und zwar von Li^{-} , He^{-} oder H-ähnlichen Systemen. So konnte etwa der Peak bei 1210eV im Ar-induzierten Spektrum als $3p(^2P) - 1s(^2S)$ Übergang gedeutet werden.

Die Zuordnung all dieser Linien zu bestimmten Übergängen erfolgt aufgrund eines Vergleichs mit theoretischen Berechnungen der Bindungsenergien. Diese Rechnungen beruhen meist auf Hartree-Fock oder Dirac-Fock Verfahren und liefern für atomare Systeme bzw. für innere Schalen von in Festkörpern gebundenen Atomen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Zur Deutung der relativen Intensität der verschiedenen Satellitenlinien wird meist ein statistisches Modell herangezogen. Dabei wird angenommen, daß bei der Mehrfachionisation das Herauslösen der einzelnen Elektronen voneinander unabhängige Prozesse sind. Im Falle der $K\alpha$ -Satelliten

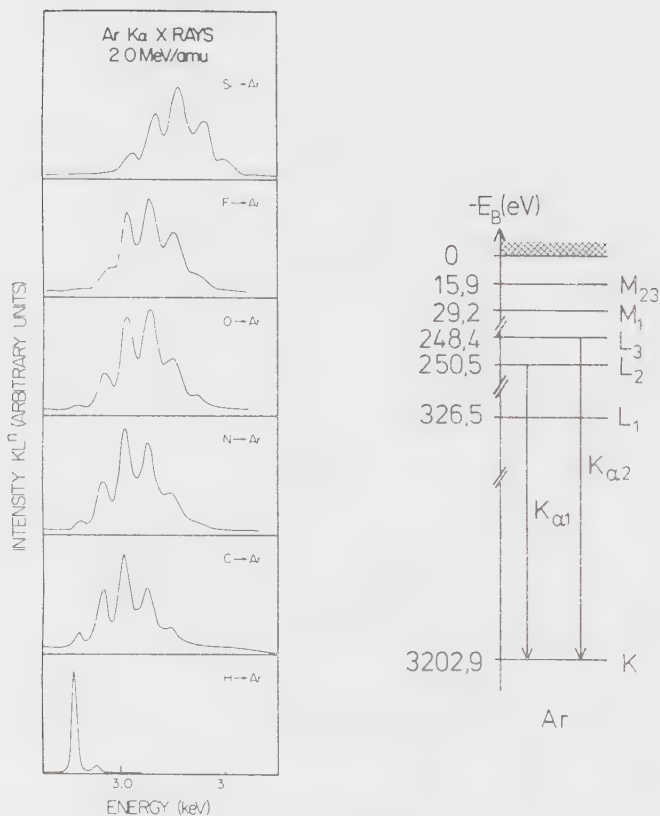


Abb. 6 Die $K\alpha$ -Röntgenspektren von Ar nach Anregung mit verschiedenen Ionen der Energie 2 MeV/amu /Scml/ (1978). Daneben ist das entsprechende Niveauschema im Ar aufgezeichnet; die $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Linien werden im Spektrum nicht getrennt.

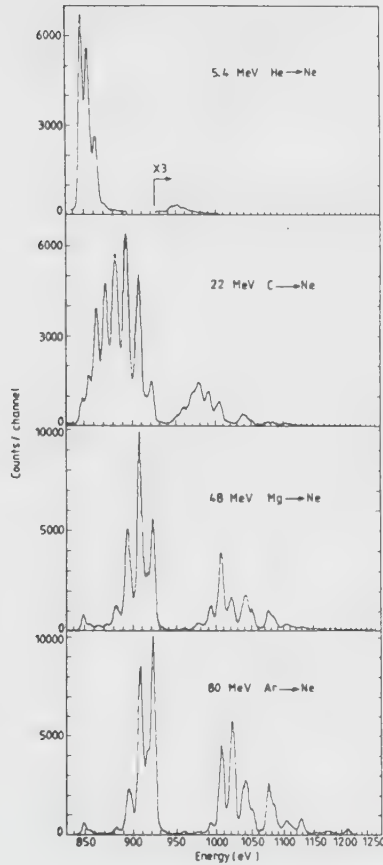


Abb. 7 Die K α -Röntgenspektren von Ne bei Beschuß mit verschiedenen Projektilen /Wat1/ (1983). Im C(22MeV)-Spektrum erscheinen neben den Satellitenlinien auch die sog. Hypersatellitenlinien.

tritt dabei die Ionisierungswahrscheinlichkeit für die L-Schale bei Stoßparameter Null des Projektils $p_L(0)$ als Parameter auf. Die Wahrscheinlichkeit für die gleichzeitige Entfernung von Elektronen aus der L-Schale, zusammen mit der Ionisierung der K-Schale, ergibt sich dann als Binomialverteilung über $p_L(0)$. Dieses Modell bewährte sich für viele Beispiele, etwa bei den K_α -Satellitenlinien von verschiedenen Metallen (Ca ... Mn) bei Beschuß mit 30 MeV Sauerstoffionen /Kaul/ (siehe unten).

Verwendet man anstelle von einatomigen Gasen oder dünnen Folien, die vom Projektil ohne zu großen Energieverlust passiert werden können, feste Substanzen und (oder) chemische Verbindungen als Target, so treten weitere Effekte in den Röntgenspektren zu Tage. Zunächst zeigt es sich, daß die Absorption der Röntgenquanten im Targetmaterial und die Anregung innerer Schalen durch Sekundärelektronen berücksichtigt werden muß. Daneben jedoch ergeben sich Beeinflussungen der Energie und Intensität der Linien durch die "chemische Umgebung" des emittierenden Atoms. Die Röntgenspektren ändern nämlich ihr Aussehen je nach der chemischen Verbindung, in der das Atom vorliegt. So zeigte es sich, daß die relative Intensität der K_α -Satellitenlinien (Abb. 8) von Si, S und Cl davon abhängt, wie groß die mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom ist /Wat2/, /Whe1/. Dies ist zunächst überraschend, da die Valenzelektronen dieser Elemente von der M-Schale bereitgestellt werden und diese am K_α -Übergang nicht beteiligt ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß die M Elektronen die mehrfach ionisierte L-Schale teilweise wieder auffüllen können bevor der Röntgenübergang stattfindet. Die im Spektrum erscheinende mittlere L-Lochzahl wird dadurch verringert, und zwar umso mehr, je größer die Zahl der M(=Valenz-)Elektronen pro Atom ist.

Eine weitere Bestätigung für das Auftreten derartiger Relaxationsprozesse ergab sich aus Messungen der K_α -Röntgenspektren von Fluor in Alkali- und Erdalkalifluoriden (Abb. 9) /Wat3/, /Uda1/. Die äußerste Schale des Fluor, das in diesen Verbindungen als F^- -Ion vorliegt, ist die L-Schale. Hier sind also die für die chemische Bindung verantwortlichen Elektronen direkt am Röntgenübergang beteiligt. Daher wird die K_α -Satellitenintensität, die ja einer scheinbaren Mehrfachionisation in der L-Schale ent-

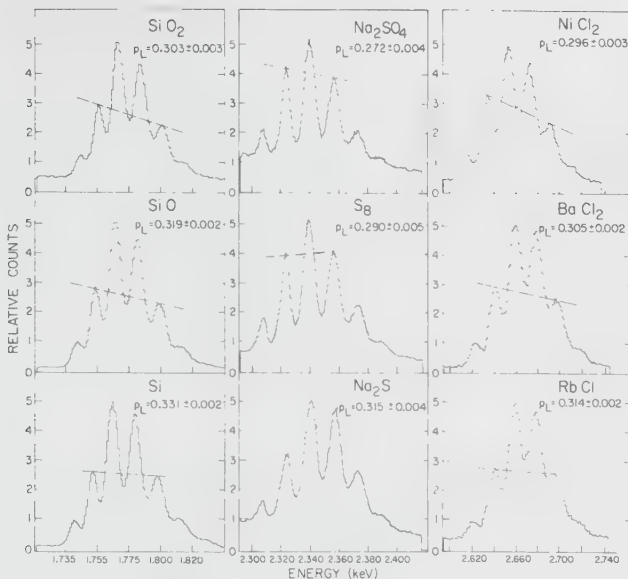


Abb. 8 K α -Satellitenspektren verschiedener Verbindungen von Si, S und Cl nach Beschuß mit 32,4MeV Sauerstoff-Ionen; p_L ist die scheinbare mittlere L-Loch Zahl dividiert durch die Gesamtzahl der Elektronen in der L-Schale im Grundzustand /Wat2/ (1977).

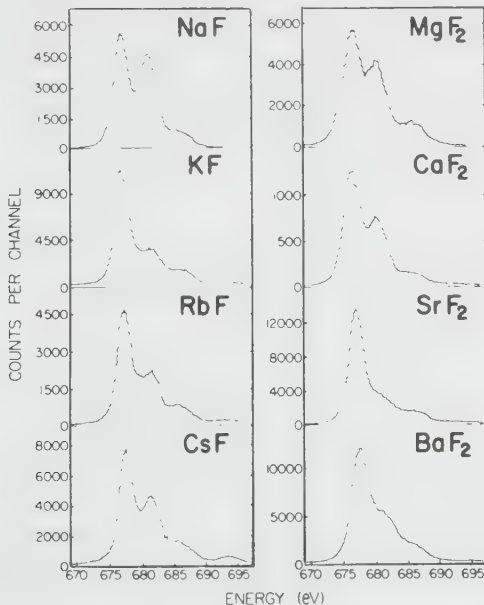


Abb. 9 Fluor K α -Röntgenspektren angeregt mit 5,5MeV He⁺-Ionen /Wat3/ (1983).

spricht, direkt durch den jeweiligen Partner in der Verbindung beeinflusst. Man erkennt an den Spektren in Abb. 9, daß für ein Element in der Alkali- bzw. Erdalkalireihe die Intensität der Satelliten minimal wird, nämlich für K bzw. Sr. Demnach ist für diese Elemente der Elektronentransfer aus der äußersten p-Schale des entsprechenden Metallions in die mehrfach ionisierte 2p-Schale des Fluorions am stärksten. Es konnte gezeigt werden /Wat3/, daß tatsächlich die Energien der äußersten p-Schale im K^{+} - bzw. im Sr^{2+} am besten mit der Bindungsenergie der einfach ionisierten 2p-Schale im F^{-} -Ion übereinstimmen und daß ein Elektronentransfer stattfinden kann bevor der $K\alpha$ -Röntgenübergang im Fluor passiert.

An diesen Beispielen läßt sich erkennen, daß zur Deutung der relativen Satellitenintensitäten in Röntgenspektren nicht nur der Wirkungsquerschnitt für die Anregung des entsprechenden Anfangszustandes und die Übergangswahrscheinlichkeit von inneratomaren Konkurrenzprozessen, wie etwa Augerübergängen, herangezogen werden müssen. Vielmehr sind, falls das betrachtete Element in einer chemischen Verbindung vorliegt, "Auffüllprozesse" zu berücksichtigen, die durch die Elektronenkonzentration im Valenz- oder Leitungsband bzw. durch den chemischen Bindungspartner beeinflusst werden. Es erscheint sinnvoll, zur Untersuchung dieser Prozesse auch die Augerspektroskopie heranzuziehen. Insbesondere auch weil der Augerprozeß für Übergänge in äußeren Schalen und für Elemente mit niedriger Ordnungszahl wahrscheinlicher ist als der Röntgenprozeß.

1.3 Ioneninduzierte Augerspektroskopie an Festkörpern

Die Augerspektroskopie an Festkörpern erfordert im Gegensatz zur Untersuchung von Gasen oder zur Röntgenspektroskopie einen höheren Aufwand bezüglich der Vakuumtechnologie und der Charakterisierung von Festkörperoberflächen. Denn die Entkommtiefe von Elektronen aus Festkörpern beträgt im am häufigsten untersuchten Energiebereich zwischen 20eV und 1000eV nur etwa 10Å bis 20Å (Abb. 10). Um also Sekundärelektronenspektren zu messen, die repräsentativ für die untersuchte Substanz sind, muß deren Oberfläche frei von Kontaminationen mit Kohlenstoff und Sauerstoff aus dem umgebenden Restgas sein. Zur Reinigung der Oberfläche wird dabei meistens Sputtern mit schweren Edelgasionen, mechanische Behandlung durch Feilen bzw. Schaben oder Aufheizen verwendet. Die Reinheit der Oberfläche wird danach mit einer elektronenspektroskopischen Methode wie elektronenangeregte Augerspektroskopie (AES), Beugung langsamer Elektronen (LEED) oder Photoelektronenspektroskopie (PES) überprüft. Damit die Probe zumindest während der Meßzeit sauber bleibt, d.h. sich nicht mit Molekülen aus dem Restgas wiederbedeckt, muß schließlich in der Apparatur Ultrahochvakuum (UHV) im Bereich unter $1 \cdot 10^{-9}$ mbar herrschen (Abb. 11).

Die elektronenangeregte Augerspektroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur qualitativen, teils auch quantitativen Festkörperanalyse und kann Information über lokale Zustandsdichten liefern. Auch auf dem Gebiet der ioneninduzierten Augerspektroskopie (IAES), oder allgemeiner Sekundärelektronenspektroskopie, existieren bereits sehr viele Arbeiten. Die meisten jedoch beschränken sich auf die Verwendung von Protonen (Energiebereich keV bis einige MeV) oder von Edelgasionen im Energiebereich bis einige 100keV als Projektile. Die am häufigsten untersuchten Targetmaterialien sind dabei Mg, Al und Si. Allerdings treten bei diesen niedrigen Projektilenergien einige Effekte auf (siehe unten), die verhindern, daß die Sekundärelektronenspektren repräsentativ für die Emission eines ruhenden, im Festkörper eingebetteten Atoms sind. Eine Arbeit jedoch existiert bereits über verschiedene Fluorverbindungen /Uda2/, in der zur Anregung schwerere Ionen im MeV-Bereich und zum Vergleich auch Photonen (Röntgenstrahlung) verwendet werden. Dabei wurde insbesondere der Einfluß

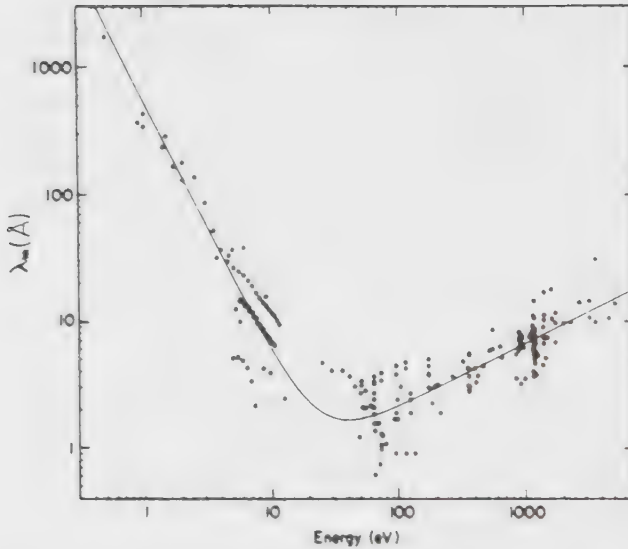


Abb. 10 Mittlere freie Weglänge λ_m für Elektronen in Metallen in Abhängigkeit von ihrer Energie /Seal/. Die Meßpunkte zeigen Werte für verschiedene Materialien; man erkennt, daß alle sich um die eingezeichnete Kurve gruppieren. In Isolatoren steigt diese Kurve unterhalb 10eV steiler an.

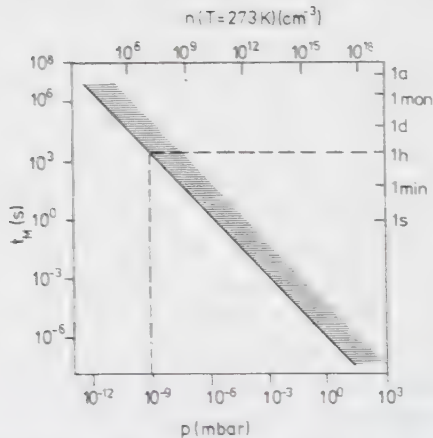


Abb. 11 Wiederbedeckungszeit einer Oberfläche abhängig vom Druck. Die eingezeichnete Gerade entspricht der Zeit, die zum Aufwachsen einer Monolage bei einem Haftkoeffizienten von eins benötigt wird.

der chemischen Umgebung auf Mehrfachionisation im Fluor untersucht.

Die ersten Arbeiten über IAES wurden mit Protonen- bzw. α -Teilchen-Anregung an einfachen Metallen durchgeführt /Mus1/. Dabei ging es vor allem darum, mögliche Vorteile gegenüber der konventionellen elektronenangeregten Augerspektroskopie (EAES) abzuklären. Ein Vorteil im Hinblick auf quantitative Analysen liegt in der viel größeren Reichweite der Protonen im Vergleich zu den Elektronen. Man erreicht dadurch eine räumlich homogene Anregung der Atome im Bereich der Entkommtiefe der Augerelektronen. Diese Eigenschaft der Protonenanregung wurde in anderen Arbeiten dazu verwendet, um umgekehrt mit Hilfe theoretisch berechneter Ionisierungsquerschnitte die Entkommtiefe der Elektronen zu bestimmen /Ned1/. Schließlich existiert eine Arbeit /MDol/, in der die Augerelektronenintensitäten verwendet wurden, um das Channelling von Protonen und α -Teilchen in Einkristallen von Si, Ni und Au zu untersuchen um damit Information über die Vibrationen der Oberflächenatome zu erhalten.

Sehr ausführlich wurde, wie bereits erwähnt, die Sekundärelektronenemission von einfachen Metallen nach Beschuß mit Ionen im Energiebereich bis einige 100keV untersucht /Bar1/, /Ben1/. Dabei zeigte es sich, daß zur Deutung der Messungen im Vergleich zu Gastargets einige wichtige festkörperspezifische Punkte zu beachten sind. Zunächst gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen für die Erzeugung der Sekundärelektronen, nämlich die "Potential-Emission" und die "kinetische Emission". Bei der Potentialemission wird die potentielle Energie des einfallenden Ions im Bezug auf die Festkörperoberfläche dazu aufgebraucht, um ein Elektron auszulösen /Hag1/. Dabei können z.B. während der Annäherung des Ions an die Oberfläche Elektronen Übergänge zwischen dem Festkörper und den Energieniveaus im Ion machen und die freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron übertragen, welches dann freigesetzt wird (Auger Neutralisation). Dieser und alle weiteren Mechanismen der Potential-Emission sind jedoch nur für Geschwindigkeiten unter $2 \cdot 10^7$ cm/s (entspricht 4,2keV für Ne) von Bedeutung und sollen daher im folgenden nicht weiter betrachtet werden. Bei der kinetischen Emission wird die kinetische Energie des

Projektils dazu verwendet, um Energie auf die Elektronen des Festkörpers zu übertragen. Der Energieübertrag geschieht entweder mittels direktem Stoß oder indirekt über die Ionisation innerer Schalen und nachfolgenden Augerübergang.

Eine weitere Besonderheit bei der Verwendung fester Targets besteht im hohen Anteil von Sekundärelektronen mit einer kontinuierlichen, fast strukturlosen Energieverteilung an der Gesamtemission. Die Anzahl γ der pro Ion emittierten Elektronen wird zu einem Anteil von etwa 90% von diesen Sekundärelektronen bestimmt /Has1/. Sie zeigen sich in den Spektren als Untergrund, der ziemlich flach verläuft und dabei zu niedrigen Energien hin leicht ansteigt. Unterhalb 50eV bis 20eV (je nach Projektilenergie) nimmt die Steigung sehr stark zu; die Zahl der Elektronen im Untergrund steigt bis um das 50-fache an und mündet in ein Maximum ein, den Peak der sog. "wahren Sekundärelektronen" (true secondaries). Schließlich geht der Untergrund bei $E = \Phi$ (=Austrittsarbeit der Probe) wieder auf Null zurück (Näheres zum Untergrund siehe Kap. 2.3). Diesem Untergrund überlagern sich die für das untersuchte Material charakteristischen Augerpeaks.

Abb. 12 zeigt die Sekundärelektronenverteilung $N(E_e)$ von Al bei Beschuß mit verschiedenen Ionen im Energiebereich bis 100keV. Man erkennt unterhalb 10 eV den Peak der wahren Sekundärelektronen und zwischen 50 eV und 80 eV die dem Untergrund überlagerten Augerpeaks /Ben2/. Diese Peaks zeigen drastische Änderungen, wenn man von der Anregung mit Protonen über He^+ -Ionen zu schwereren Ionen übergeht. Bei Protonenanregung ergibt sich ein relativ breiter "Buckel", der als $L_{23}VV$ -Augerübergang im festen Al gedeutet wird (Abb. 13). Dabei ist die L_{23} -Schale im Anfangszustand einfach ionisiert und das Valenz- bzw. Leitungsband V im Endzustand doppelt. Die Breite des $L_{23}VV$ -Peaks wird daher durch die Breite des Leitungsbandes bestimmt (etwa 10eV), da sich die Peakform in einfacher Näherung als eine Selbstfaltung der Zustandsdichte ergibt /Wei1/, /Fei1/. Die gleiche Form ergibt sich übrigens auch bei Beschuß mit Elektronen oder Photonen, da ja der Augerübergang zeitlich getrennt vom Anregungsprozeß stattfindet und daher nicht durch die Art der Erzeugung des Anfangszustandes beeinflusst werden sollte. Man erkennt jedoch in Abb. 12, daß bei Verwendung schwer-

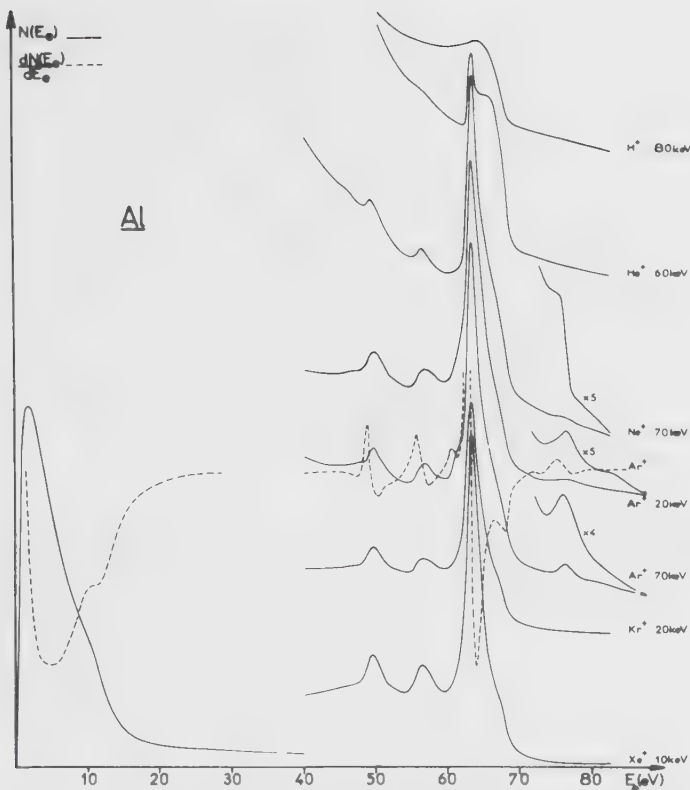


Abb. 12 Al-L-Augerelektronenspektren nach Anregung mit verschiedenen Projektilen /Ben1/ (1978). $N(E_e)$ ist die Zahl der Sekundärelektronen pro Energieintervall bei der Energie E_e .

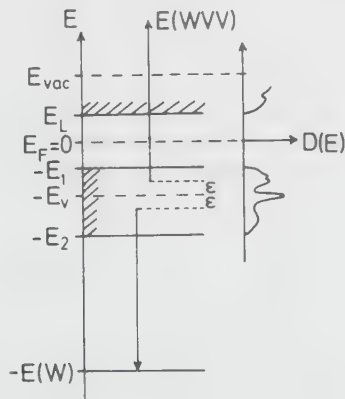


Abb. 13 Ein $L_{2,3}VV$ -Augerübergang. Die Energieverteilung der Augerelektronen wird durch die Zustandsdichte $D(E)$ im Leitungsband bestimmt.

erer Projektile mindestens vier relativ scharfe Linien hervortreten, die sich dem breiten $L_{2,3}VV$ -Übergang überlagern. Die Deutung dieser Linien ist zwar noch nicht endgültig geklärt /Mis1/, es erscheint jedoch sehr wahrscheinlich, daß sie Übergängen im freien Al-Atom bzw. -Ion zugeordnet werden müssen. Die freien angeregten Al-Atome werden dabei durch den Sputterprozeß erzeugt und emittieren das Augerelektron im Flug nach Verlassen des Festkörpers. Für die Emission im Flug spricht auch, daß diese Linien durch den Dopplereffekt verbreitert sind /Bar2/. Das Spektrum setzt sich somit aus dem Sekundärelektronenuntergrund, der $L_{2,3}VV$ -Linie aus dem Festkörper und den LMM-Linien aus freien Teilchen zusammen (Abb. 14, /Tho1/) und die gemessenen Energien der $L_{2,3}MM$ -Linien stimmen mit theoretischen Rechnungen gut überein (Tab.1).

Man erkennt an diesem Beispiel, daß man bei Anregung mit Ionen im keV-Bereich keine Spektren erhält, die repräsentativ für den untersuchten Festkörper sind. Vielmehr treten noch weitere Probleme hinzu. So können die Atome durch rückgestoßene Targetatome angeregt werden und es werden Ausgangssignale von Projektilionen beobachtet, die entweder auch im Fluge emittieren oder die innerhalb der Elektronenentkommtiefe implantiert werden /Wit1/. All diese Probleme hängen damit zusammen, daß die langsamen schweren Ionen eine relativ geringe Reichweite im Festkörper haben und ihre ganze Energie im oberflächennahen Bereich deponieren. Daher wird einerseits die Oberfläche durchmischt, deren Struktur zerstört und Atome zerstäubt und andererseits bleiben Projektile innerhalb der Entkommtiefe stecken. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Projektilenergien im MeV-Bereich haben diese Prozesse keinen Einfluß auf die Spektren. Die Sputterraten sinkt nämlich für hohe Energien unter eins /Sig1/ und auch die Zahl der Verlagerungsstöße im oberflächennahen Bereich ist aufgrund der großen Reichweite vernachlässigbar.

Für diese Arbeit wurden als Targetmaterialien die sp-Band Elemente Mg, Al und Si aus der dritten Zeile des periodischen Systems ausgewählt, um im Vergleich mit obigen Messungen tatsächlich den Einfluß von Sputter- und Verlagerungsprozessen ausschließen zu können. Außerdem sind diese Elemente mit den konventionellen Methoden gut untersucht, so daß eventuell auftretende Veränderun-

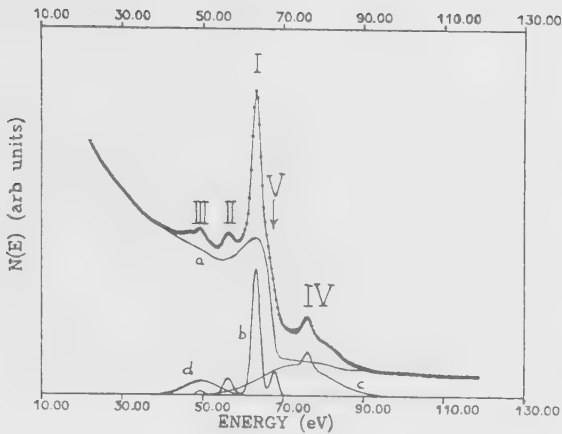


Abb. 14 Al-Augerspektrum bei Beschuß mit 100keV Ar⁺. Die gemessene Kurve setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen
(a) Emission von wahren Sekundärelektronen und L₂₃VV-Emission aus dem Festkörper
(b) Emission aus einem freien Atom oder Ion mit einer Leerstelle in der L-Schale
(c) Emission mit doppelt ionisierter L-Schale (Festkörper und freies Atom)
(d) Beitrag eines Oberflächenplasmons /Tho1/ (1983).

Übergang		Energie (theor.) in eV	Energie (exp.) in eV	Peak
Al ⁰ 2p ² 3s ² 3p ² →	2p ¹ 3s ² (¹ S)	66.37	67.8	V
	→ 2p ¹ 3s 3p (³ P)	61.74	62.2	I
	→ 2p ¹ 3s 3p (¹ P)	58.95	.	
	→ 2p ¹ 3p ² (¹ D)	55.78	-	
	→ 2p ¹ 3p ² (³ P)	54.71	56.2	II
Al ⁺ 2p ⁵ 3s ² 3p →	2p ⁴ 3s (² S)	55.7	55.7	II
	→ 2p ⁴ 3p (² P)	49.0	49.0	III
Al ⁺ 2p ⁴ 3s ² 3p ² →	2p ⁴ 3s 3p (³ P)	75.3	76.0	IV

Tab. 1 Vorschlag für die Zuordnung der Linien in Abb. 14 zu Augerübergängen im freien Atom bzw. Ion /Tho1/

gen im Spektrum bei Schwerionenbeschuß gut erkannt werden können. Zum Vergleich damit wurden dann zwei kovalente Verbindungen des Siliziums untersucht, um den Einfluß der chemischen Bindung auf die beim Schwerionenbeschuß erwartete Mehrfachionisation zu bestimmen. Weiterhin wurden die d-Band Metalle Cu und Ni als Proben verwendet, da diese einerseits vollkommen andere Eigenschaften der Leitungselektronen besitzen und andererseits CVV-Übergänge im gleichen Energiebereich wie Mg, Al und Si besitzen. Schließlich wurden Legierungen von Cu und Ni mit Mg und Si untersucht, um ein eventuell unterschiedliches Verhalten dieser Elemente beim Schwerionenbeschuß direkter vergleichen zu können.

2. Experiment

Aus experimenteller Sicht bestand das Ziel dieser Arbeit darin, die Energieverteilung der Sekundärelektronen von Festkörpern bei Anregung mit schnellen Ionen zu messen. Die wichtigsten Komponenten der dazu verwendeten Apparatur sind eine Ultrahochvakuum-(UHV)-Kammer mit einem elektrostatischen Elektronenanalysator, ein fensterloser Zugang zum Strahlführungssystem des Erlanger Tandembeschleunigers und Möglichkeiten zur insitu Reinigung und Präparation der untersuchten Substanzen. Weiterhin wurden "externe" Präparationseinrichtungen (Lichtbogenschmelzen, Tempern) verwendet und sowohl die Datenaufnahme als auch Auswertung erfolgte rechnergestützt. Der größte Teil dieser "on-beam" Apparatur wurde in der vorliegenden Arbeit und in zwei Diplomarbeiten /Bru1/, /Smi1/ zusammen mit der mechanischen und elektronischen Werkstatt des physikalischen Instituts aufgebaut.

2.1 Apparatur

Die UHV-Kammer zur Augerspektroskopie befindet sich an einem Strahlrohr des Erlanger EN Tandem van de Graaff Beschleunigers (Terminalspannung $< 6\text{ MV}$), dessen Aufbau in Abb. 15 schematisch dargestellt ist. Die Anlage enthält neben den Fokussierungseinrichtungen für den Ionenstrahl (C, B, S und Q) drei Kammern zur Durchführung verschiedenartiger Experimente. In der Kammer I wird Rückstreu- und Rückstoßspektroskopie an schweren und leichten Ionen zur quantitativen, fast zerstörungsfreien Analyse durchgeführt (RBS = Rutherford-backscattering, ERDA = elastic recoil detection analysis). Für die Augerexperimente wurde im wesentlichen die Kammer II eingesetzt und die III bietet die Möglichkeit zur Photoelektronenspektroskopie nach Anregung mit Röntgenstrahlung bzw. Ultraviolettlicht. Auf der Augerkammer sitzt eine Präparationskammer PII, in der die Siliziumoxid und -nitrid Schichten hergestellt wurden (siehe 3.2).

In Abb. 15 sind die bisher in der Kammern erreichten Drucke eingetragen. Die zwischen I und II erforderliche Druckreduktion wird durch ein Verbindungsrohr mit kleinem Innendurchmesser, das differentiell gepumpt wird, gewährleistet /Bru1/, /Kna1/. Die Dimensionierung der Druckstufe zeigt Abb. 16; in der UHV-Kammer II wird ein Saugvermögen von nur 6 l/s benötigt, um das aus den Verbindungsrohren zu I kommende Gas abzupumpen, wenn ein Druck im 10^{-9} mbar-Bereich aufrechterhalten werden soll. Dieses Saugvermögen ist gegen den Wert von 400 l/s der angeschlossenen Ionengetterpumpe vernachlässigbar. Zusätzlich wurde die differentielle Pumpe D, bestehend aus einer 100 l/s Ionengetterpumpe und einer 900 l/s Orb-Ion Pumpe (wird nur bei Bedarf zugeschaltet) überdimensioniert; der Druck in D ist meist besser als 10^{-9} mbar. Außerdem dient die Pumpe bei D dazu, um die Druckstufe ständig unter Vakuum zu halten. Ein weiteres Problem, das im Zusammenhang mit der Druckstufe bedacht werden muß, ist die Wiederbedeckung der Oberfläche einer Probe in II durch Gasmoleküle, die direkt aus I kommen und wie in einem Molekularstrahl auf die Oberfläche treffen. Dazu vergleicht man die Teilchenzahl v_1 , die pro Zeit auf ein Stück Δf der Probenfläche trifft und aus dem Restgas in II kommt, mit der Zahl v_2 derjenigen Teilchen, die direkt aus I

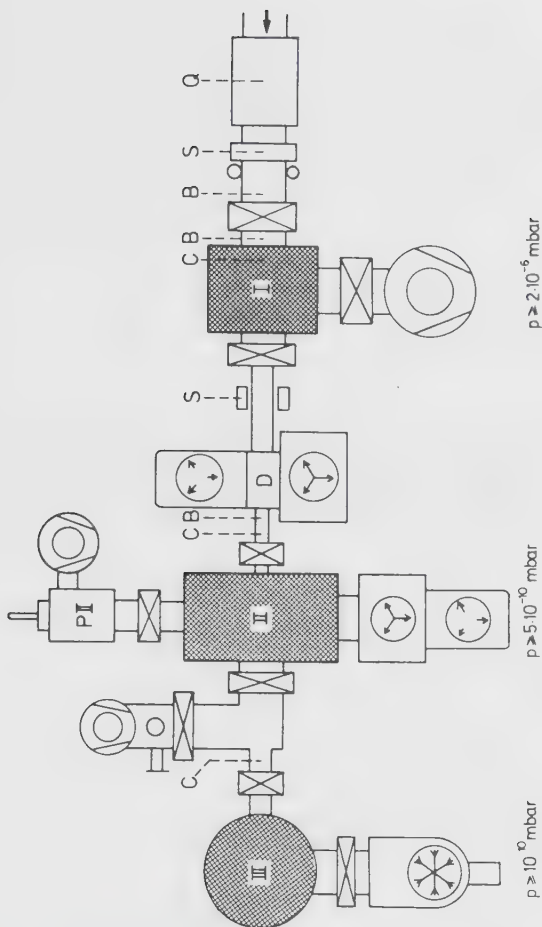


Abb. 15 Schematischer Aufbau der Experimentiereinrichtungen an einer "beam-line" des Tandembeschleunigers. C steht für Faradaycup, B für Blende, S für Steerer und Q für Quadrupol.

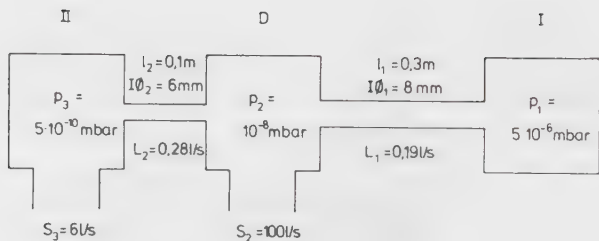


Abb. 16 Dimensionierung der Druckstufe zwischen I und II; p ist der Druck, L der Leitwert eines Verbindungsrohres und S das minimale Saugvermögen, um den angegebenen Druck aufrecht zu erhalten. Dabei gilt der Zusammenhang $S_2 p_2 = L_1(p_1 - p_2)$, da $L \Delta p = Q$ die Bedeutung einer Leckrate hat, $[Q] = \text{Torr l/s}$.

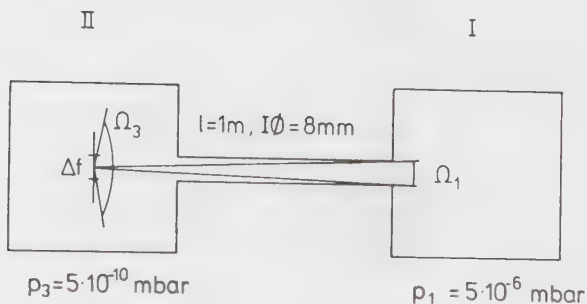


Abb. 17 Wiederbedeckung einer Fläche Δf durch einen Molekülstrahl, der aus I kommt.

kommen (Abb.17). Sind Ω_2 bzw. Ω_1 die entsprechenden Raumwinkel, aus denen die Moleküle auf direktem Weg, d.h. ohne Stöße mit den Wänden (Stöße untereinander sind bei den vorliegenden Drucken vernachlässigbar) auf Δf treffen, so gilt mit den Teilchendichten n :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\Omega_1 n_1}{\Omega_2 n_2} = \frac{\Omega_1 p_1}{\Omega_2 p_2} \quad (5)$$

Setzt man die aus Abb. 17 folgenden Werte für die Raumwinkel und die angegebenen Werte für p ein, so erhält man $v_1/v_2 = 8/100$. Damit leisten also die Moleküle im Restgas der Kammer II selbst den wesentlichen Teil zur Wiederbedeckung.

Der schematische Aufbau der Kammer II ist in Abb. 18 dargestellt. Zur Anregung der Sekundärelektronenemission einer Probe wurden Protonen, Sauerstoff- und Schwefelionen (z.T. auch Chlorionen) im Energiebereich MeV/amu verwendet und zum Vergleich Elektronen im keV-Bereich aus einer Elektronenkanone. Die Ionen treffen nach Passieren der Druckstufe D unter einem Winkel von 40° gegen die Normale auf die Probenfläche und die dabei ausgelösten Sekundärelektronen werden in einem elektrostatischen Analysator CMA nachgewiesen, dessen Achse mit der Strahlrichtung einen Winkel von 80° einschließt. Das gesamte Gerät ist mit einer Abschirmung gegen störende Magnetfelder aus μ -Metall umgeben. Der CMA mit integrierter koaxialer Elektronenkanone (Firma Varian, Mod. Nr. 981-2707) ist ein sog. Zylinderspiegelanalysator (cylindrical mirror analyzer). Er besteht aus einem Zylinderkondensator, dessen innerer Zylinder auf Masse liegt und die ringförmigen Eintritts- und Austrittsschlitze für die nachzuweisenden Elektronen enthält. Die Eintrittsschlitze bestimmen daher den erfaßten ringförmigen Raumwinkel von etwa $0,08 \text{ 4}\pi$. Liegt am äußeren Zylinder eine negative Spannung U_A , so werden nur diejenigen Elektronen durch die Ausgangsschlitze gelenkt, für deren kinetische Energie T_A der in (112) angegebenen Zusammenhang gilt mit:

$$\lambda = 1,6 (1 + 0,00666 (\Delta z / \text{mm})) \quad , \quad \Delta z < 1 \text{ mm} \quad (6)$$

Die Proportionalitätskonstante λ ist durch die Geometrie des Zy-

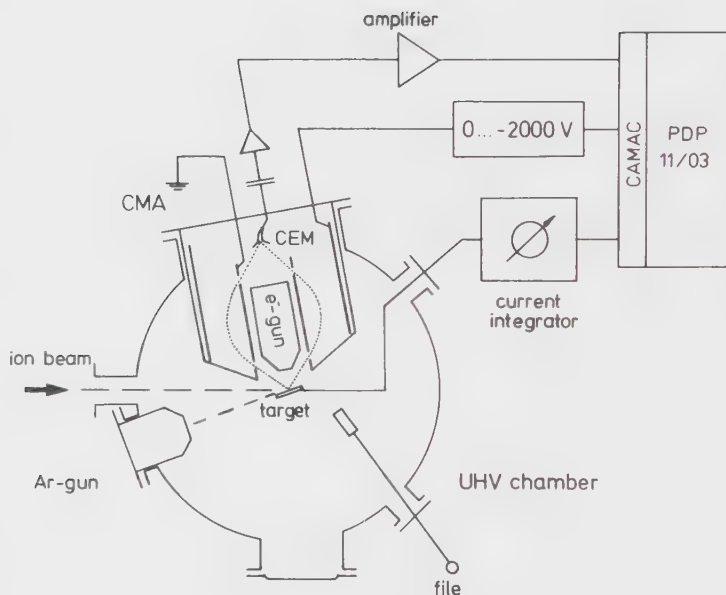


Abb. 18 UHV-Kammer II zur Messung von ioneninduzierten Sekundärelektronenspektren (schematisch)

linderkondensators bestimmt und ist sehr empfindlich vom Abstand Analysator-Probe abhängig. Die richtige Einstellung dieses Abstandes z , die den Wert $\lambda = 1,6$ liefert, wird anhand der Energieeichung des Gerätes überprüft. Eine weitere geometrieabhängige Größe ist die Auflösung ΔE , d.h. die Breite des Energiefensters, das bei einer analysierten Energie E erfaßt wird (E = Energie bezogen auf das Fermi-niveau). Für die elektrostatischen Analysatoren ist ΔE proportional zur Energie E , d.h. die relative Auflösung ist konstant und für den verwendeten CMA gilt:

$$\Delta E/E \leq 0,3\% \quad (7)$$

Nach Durchtritt durch die Ausgangsschlitze werden die Elektronen mit einem Channeltron nachgewiesen (Elektronenvervielfacher von Galileo Electronics, CEM Mod. 4720). Liegt die Frequenz der auftreffenden Elektronen unter 500kHz, dann kann der Vervielfacher zum Einzelzählbetrieb eingesetzt werden, d.h. die Zahl der Elektronen kann direkt gezählt werden. Oberhalb 800kHz arbeitet das Channeltron im Strombetrieb, wobei die einzelnen Impulse nicht mehr getrennt werden können, sondern ein Strom gemessen wird, der proportional zur Teilchenzahl ist. Die Verstärkung des CEM beträgt je nach anliegender Spannung etwa 10^4 bis 10^5 .

Die Aufzeichnung eines Sekundärelektronenspektrums erfolgt gemäß dem Schema in Abb. 18 durch schrittweise Variation der Analysatorspannung und gleichzeitiges Zählen der aus dem Channeltron kommenden Impulse. Um Intensitätsschwankungen im Ionenstrahl auszugleichen wird außerdem der Targetstrom aufintegriert und U_a erst dann um einen Schritt erhöht, wenn eine vorwählbare Ladungsmenge am Target eingetroffen ist. Zur Kompensation von Langzeitdriften wird außerdem der gesamte Spannungsbereich mehrfach durchfahren und die Zählraten aufaddiert. Eine Umeichung des Targetstroms, der ja durch Sekundärelektronenemission beeinflusst wird, auf Teilchenstrom kann durch Vergleich mit dem Strom erfolgen, der in einem vor der Kammer positionierten Faradaycup gemessen wird. Nach Umrechnung von U_a in E gemäß (112) erhält man dann $N(E)$ in Abhängigkeit von E , wobei $N(E)$ die Zahl der Elektronen pro Energieintervall ist, die von der Probe pro Zeiteinheit in den erfaßten Raumwinkel emittiert werden. Die Multiplikation mit

E wird durch die konstante relative Energieauflösung verursacht. Zur automatischen Steuerung der Datenaufnahme stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung. Wie in Abb. 18 angedeutet, kann das Experiment über das CAMAC-System an einen Rechner angeschlossen werden, in unserem Fall eine PDP 11/03 (Firma Digital Equipment Corporation). Das zugehörige Programm ist in FORCAM /Urb1/ geschrieben und erlaubt die Vorgabe einer Vielfalt von Parametern /Boe1/. Weiterhin bestand die Möglichkeit, die Spektren mit einem Vielkanalanalysator (Nuclear Data Mod. ND-66) aufzuzeichnen. Schließlich wurde in unserer Gruppe eine Spektrometersteuerung auf Mikroprozessorbasis entwickelt /Koe1/, die vollkommen autonom arbeitet und nur zur permanenten Speicherung die Daten an einen größeren Rechner übertragen muß. Blockschaltbilder der Aufbauten für die ersten beiden Möglichkeiten sind in Abb. 19, 20 gezeigt. In beiden Fällen werden die gleichen externen Geräte verwendet, nämlich ein Stromintegrator (Ortec Current Digitizer Mod. 439) zur Messung des Targetstroms, ein Niedervolt-Sägezahn-generator mit anschließendem Hochspannungsverstärker (Leybold Heraeus Sweep Generator Digital 865961, HV-Amplifier Bipolar 865977) für die Analysatorspannung, ein Vorverstärker und ein Hauptverstärker-Diskriminator (Ortec Fast Preamplifier Mod. 9301, Amplifier Discriminator Mod. 9302) zur Verstärkung der Ladungsimpulse aus dem Channeltron. Der Vorverstärker ist dabei durch einen Kondensator (500pF, 15kV) galvanisch von der am Channeltron liegenden Hochspannung getrennt. Die schnellen negativen Ausgangsimpulse des Diskriminators müssen noch umgeformt werden, um von den nachfolgenden Zählern erfaßt zu werden. Der Sägezahn-generator ermöglicht die Vorwahl der Basisspannung und der Amplitude des Bereichs von U_a , der durchfahren werden soll. Durch einen internen 12-bit DAC wird die Amplitude in 4096 Schritte unterteilt, die jedoch bei der Datenaufnahme untersetzt werden, so daß die Spektren je nach Einteilung nur aus 1024, 512, ... Datenpunkten bestehen. Neben dieser digitalen Datenerfassung besteht noch die Möglichkeit, die Spektren kontinuierlich in differenzierter Form aufzuzeichnen. Dazu wird der vom Channeltron abfließende Strom von einem lock-in Verstärker gemessen und die Meßkurve mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet. Die Analysatorspannung wird dabei ohne Stromintegration mit zeitlich konstanten Spannungsschritten durchfahren. Differenzierte Spektren bieten den Vorteil, daß dem Untergrund über-

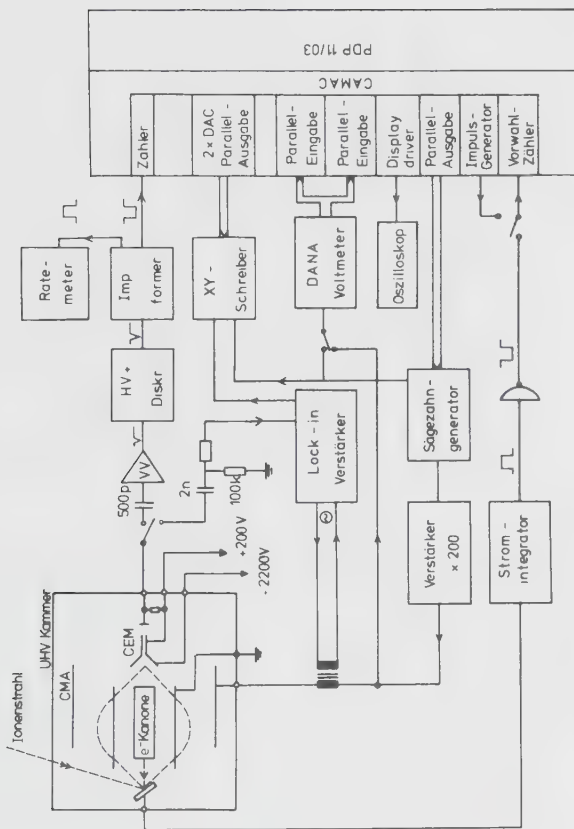


Abb. 19 Steuerung der Datenaufnahme mit CAMAC und einem Rechner (PDP 11/03)

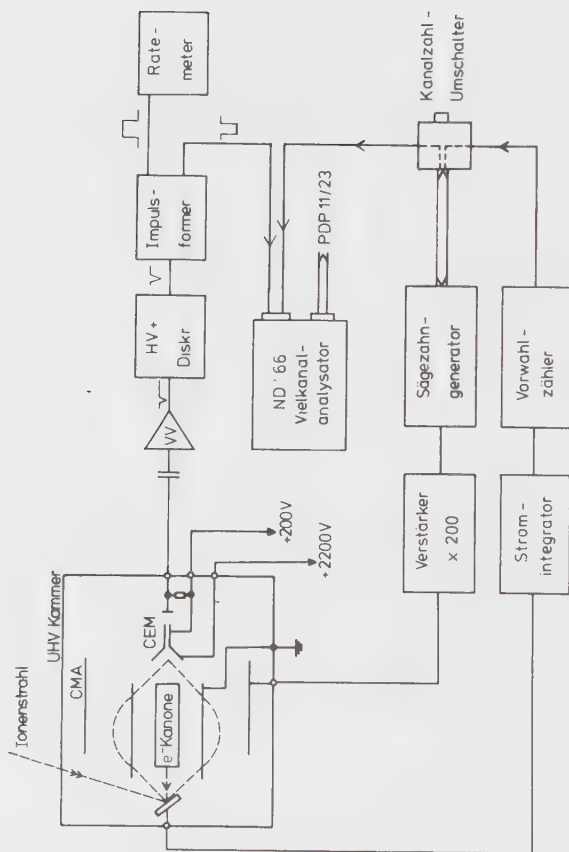


Abb. 20 Datenaufnahme mit dem Vielkanalanalysator

lagerte Strukturen deutlich hervortreten.

Vor der Aufzeichnung eines Spektrums muß sichergestellt werden, daß die Probenoberfläche frei von Kontaminationen durch Sauerstoff und Kohlenstoff aus dem umgebenden Restgas ist. Die dazu notwendige Reinigung der Probe wurde entweder durch Beschuß mit Ar-Ionen von 3,5keV Energie aus einer Ar-Kanone /Loe1/, /Sub1/ (siehe Abb. 18) oder durch mechanische Bearbeitung unter Vakuum vorgenommen, wobei sich das Abkratzen mit einer auf einem Federbalg montierten Diamantfeile am besten bewährte. Die mechanische Reinigung war nur bei den Legierungen erforderlich, um eine Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche durch preferentielles Sputtern während des Ionenbeschusses zu vermeiden. Eine weitere Möglichkeit zur Bereitstellung sauberer Oberflächen bietet die Präparationskammer (PII in Abb. 15), die durch ein Ventil von der UHV-Kammer II getrennt werden kann. Der Probentransfer zwischen PII und II erfolgt mit einem polierten Stab (Firma Leybold-Heraeus, $A\varnothing = 20\text{mm}$), der am oberen Ende von PII in einer Schleuße mit Viton-O-Ringen und Teflonringen so abgedichtet ist, daß er verschoben werden kann, ohne einen zu starken Gaseinbruch in die Kammer zu verursachen (bei vorsichtiger Betätigung des Stabes steigt das Vakuum in der Kammer in den 10^{-6} mbar-Bereich). Sogar ein Einschleußen der Proben von Luft in die Präparationskammer ist möglich; allerdings sollte dabei das Ventil zu II geschlossen sein, um einen zu starken Druckanstieg zu vermeiden. Nachteile dieses Schleußenstabes sind die kleine Probenfläche und der geringe Platz auf dem Probenträger, der nur die Unterbringung von kleinen Stromdurchführungen zuließ (Strombelastbarkeit maximal 2A).

2.2 Probenpräparation

Eine Teilaufgabe dieser Arbeit war die Messung der Augerspektren von Siliziumoxid bzw. -nitrid im Vergleich mit reinen Silizium. Die Schwierigkeit bei der Messung der Elektronenspektren an Isolatoren ist die Aufladung des Targets durch den Primärstrahl, die eine energetische Verschiebung der Peaks im Spektrum verursacht. Daher wurde versucht, eine möglichst dünne Schicht der beiden Verbindungen auf einem Si-Plättchen herzustellen. Die Dicke der Schichten ist dabei nach unten begrenzt durch die Austrittstiefe der Elektronen für den untersuchten Augerpeak ($\text{Si-L}_{2,3}\text{VV}$ bei etwa 80eV) die etwa $5\text{\AA}$ beträgt. Da auch aus größerer Tiefe noch Elektronen zur Oberfläche gelangen, wurde eine Schichtdicke von 10 bis $15\text{\AA}$ angestrebt. Es ist unmöglich, derartige Schichten außerhalb der UHV-Kammer herzustellen und die Oberfläche zerstörungsfrei zu reinigen; daher mußte die Präparationskammer eingesetzt werden.

Herstellung und Eigenschaften ultradünner Oxidschichten auf Si sind z.B. in /Wag1/ und /Der1/ beschrieben; dabei wird eine Siliziumscheibe bei einem Sauerstoffpartialdruck größer als etwa 10^{-6} mbar für etwa eine Stunde auf Temperaturen über 600°C aufgeheizt. Von /Der1/ wurde die Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, der Temperatur und der Standzeit untersucht. Es zeigte sich, daß die Schichtdicke nach etwa 30min nur noch wenig ansteigt und einer Sättigungsdicke zustrebt, die nur vom Druck und der Temperatur abhängt. Dabei gilt: je höher der Druck und die Temperatur sind, desto dicker die Oxidschicht; allerdings gibt es eine vom Druck abhängige Temperatur, bei der die Dicke aufgrund der thermischen Zersetzung des Oxids wieder abrupt abnimmt (Abb. 21). Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Schichten von SiO_2 und Si_3N_4 folgendermaßen hergestellt: Ausgangsmaterial war eine p-dotierte, einkristalline Si-Scheibe von etwa 0,3mm Dicke und 11mm Kantenlänge, die durch einminütiges Ätzen in einer Mischung aus konzentrierter Flußsäure (1 Teil), konzentrierter Salpetersäure (2 Teile) und Eisessig (1 Teil) gereinigt, mit destilliertem Wasser und Aceton abgespült und mit gereinigter Preßluft getrocknet wurde. Nach der Montage auf der Probenfläche des Schleußenstabes wurde die Scheibe in die Präparationskammer eingeführt und diese mit einer 150l/s

Turbopumpe (Firma Leybold-Heraeus) auf einen Druck unter 10^{-6} mbar abpumpt. Anschließend konnte das Ventil zur UHV-Kammer II geöffnet, die Probe in Meßposition geschoben werden und eine Reinigung der Oberfläche durch Sputtern erfolgen. Um die Schichten aufzubringen, wurde der Schleußenstab wieder in die Präparationskammer gezogen, das Ventil geschlossen und die Probe elektrisch auf etwa 700°C bis 750°C aufgeheizt. Die Turbopumpe wurde nun gestoppt und über ein Leckventil Sauerstoff (Reinheit 99,995%) bzw. Ammoniak (Reinheit 99,98%) aus einem Gasverteilungssystem mit einem Partialdruck von etwa $6 \cdot 10^{-3}$ mbar eingelassen. Derweilen wurde die Präparationskammer über eine Drehschieberpumpe weiter gepumpt, um einen Durchfluß an Gas aufrecht zu erhalten. Nach einer Stunde wurde der Oxidations- bzw. Nitrierungsprozeß beendet, die Probenheizung abgeschaltet, das Leckventil geschlossen und die Präparationskammer wieder auf unter 10^{-6} mbar evakuiert. Das größte Problem war dabei die Ausführung der Probenheizung, da auf dem Schleußenstab nur wenig Platz für die Montage einer Heizvorrichtung zur Verfügung stand und die drei eingebauten Stromdurchführungen nur bis 2A belastbar sind. Eine direkte Heizung der Si-Scheibe mittels Stromdurchfluß war damit nicht möglich. Daher wurde die Scheibe von hinten mit einer mäanderförmig ausgeschnittenen Ta-Folie beheizt und durch ein dazwischen liegendes 0,2mm dickes Saphierplättchen isoliert (Abb. 22). Um einen besseren Wärmekontakt zwischen dem Silizium und der Heizung zu erhalten, wurde später das Saphierplättchen weggelassen und die Isolation durch eine etwa 100Å dicke Oxidschicht auf der Rückseite der Scheibe erzielt. Diese Oxidschicht wurde durch Aufheizen an Luft auf 1000°C vor dem Einbau der Probe erzeugt und es wurde versucht, dann nur die Vorderseite der Scheibe abzuätzen. Dabei zeigte es sich, daß beim Aufheizen die Isolation nicht mehr gut genug funktionierte, so daß ein Teil des Heizstromes durch das Silizium floß und daher aufgrund des mit steigender Temperatur abnehmenden Widerstandes die Spannung an der Heizung einen Sättigungswert erreichte. Typische Werte für Strom und Spannung lagen dann bei 2,2A und 7V, während mit Separation Heizspannungen bis 15V erreicht werden konnten. Allerdings stellte sich heraus, daß die Ta-Folie nur etwa 3 bis 5 Aufheizzyklen überstand; dann nämlich hatte sie mit dem Sauerstoff bzw. Ammoniak so stark reagiert, daß sie durchbrannte. Mit einem Pyrometer wurde die er-

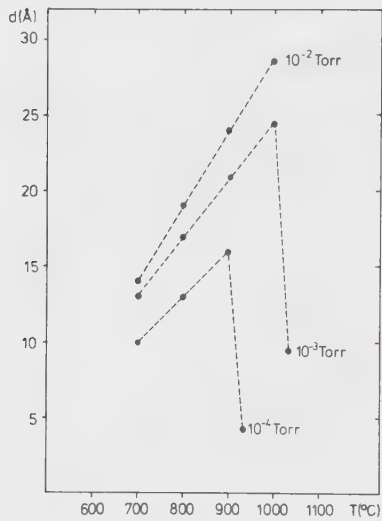


Abb. 21 Schichtdicke von SiO₂ auf Si nach 60min Standzeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur /Der1/ (1982).

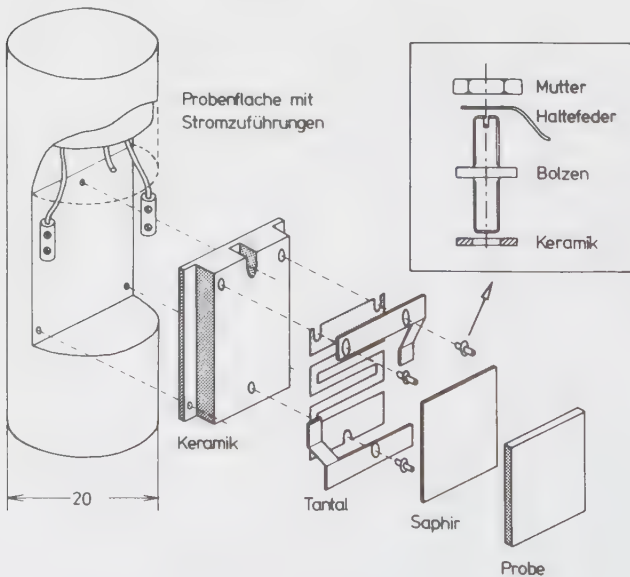


Abb. 22 Indirekte Probenheizung mit einer Ta-Folie; die Saphirisolation wurde z.T. durch eine dicke Oxidschicht auf der Probe ersetzt.

reichbare Temperatur zu etwa 750°C abgeschätzt.

Das Ergebnis des Oxidation bzw. Nitrierung kann anhand der Augerspektren beurteilt werden. In Abb. 23 sind die "konventionellen" Augerspektren (d.h. elektronenangeregt und in differenzierter Form) der SiO_2 - bzw. Si_3N_4 -Schichten und von reinem Silizium dargestellt. Ein Vergleich mit den Messungen in /Der1/ ergibt für das Oxid eine Schichtdicke von etwa 13Å. Das Spektrum zeigt noch einen deutlichen $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ Peak reinen Siliziums (bei 92eV), der erst für Schichtdicken ab 30Å verschwindet /Der1/. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Heizleistung konnten so dicke Schichten im oben beschriebenen Verfahren nicht erreicht werden. Die Peaks bei 83eV, 66eV und 60,5eV sind typisch für oxidiertes Silizium und werden zum Teil als Kreuzübergänge in der Si-O-Bindung interpretiert /Lan1/, /Lie1/. Ähnliche Aussagen gelten für das Siliziumnitrid: auch hier ist noch ein deutliches Signal vom Si- $\text{L}_{2,3}\text{VV}$ Übergang zu erkennen, allerdings nur als "Schulter" am Hauptpeak bei 92eV, da beide Linien nicht weit genug voneinander getrennt liegen. Weitere typische Nitridpeaks erscheinen bei 66,5, 60,5 und 51eV. Leider ist das Siliziumoxid mit Sauerstoff und Kohlenstoff verunreinigt, wie man am Übersichtsspektrum in Abb. 23(b) erkennt. Diese Verunreinigungen können nach /Fri1/ im Prinzip durch Aufheizen auf 1200°C größtenteils entfernt werden; allerdings wurden derartig hohe Temperaturen mit der verwendeten Probenheizung nicht erreicht. Die Energien der Si-Peaks im Augerspektrum zeigen jedoch, daß im wesentlichen nur Stickstoff an das Silizium gebunden ist, so daß Sauerstoff und Kohlenstoff wahrscheinlich nur als Adsorbat vorliegen. Dafür spricht auch, daß das aufgeheizte Si-Plättchen wahrscheinlich wesentlich besser mit Ammoniak reagiert als mit den Doppelbindungen enthaltenden Molekülen O_2 und CO_2 .

Neben den beiden kovalenten Siliziumverbindungen wurden auch die Legierungen NiSi_3 und Mg_2Cu untersucht, die jeweils ein 3d-Übergangsmetall und ein Element aus der dritten Zeile des periodischen Systems enthalten. Die Legierungen (die Phasendiagramme findet man bei /Hsn1/) wurden durch Zusammenschmelzen aus den reinen Elementen hergestellt und nach dem Einbau in die UHV-Kammer durch Abfeilen gereinigt. Die geringsten Schwierigkeiten be-

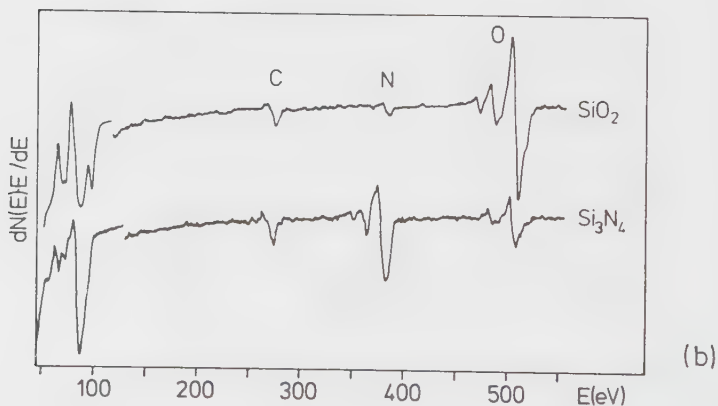
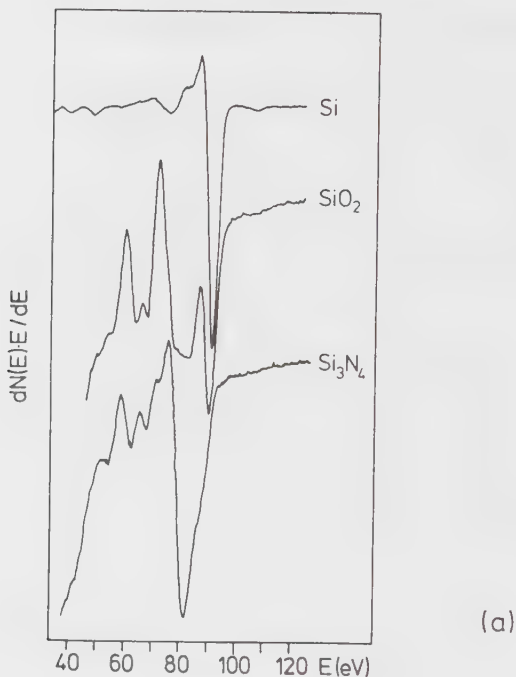


Abb. 23 Augerspektren von Si, SiO₂ und Si₃N₄ in differenzierter Form

(a) zeigt die L_{2,3}VV-Peaks

(b) zeigt Übersichtsspektren, in denen anhand der KLL-Peaks von C, N und O die jeweiligen Verunreinigungen erkannt werden können.

reitete die Herstellung von NiSi_2 , wobei in einem Lichtbogenofen ein Stück Ni-Blech mit einem Si-Stückchen im richtigen Gewichtsverhältnis zusammengeschmolzen wurde. Die erhaltene Probe wurde noch zweimal umgeschmolzen, um eine Homogenisierung zu erreichen und anschließend mit einer Diamantsäge in Scheiben von etwa 2mm Dicke zersägt; dabei zeigte es sich, daß die Probe von länglichen Kristallnadeln durchzogen war. Anschließend wurde das hergestellte Material mit Röntgenbeugung untersucht, wobei eine nichtidentifizierbare Fremdphase festgestellt wurde, deren Anteil wahrscheinlich unter 15% liegt (eine genauere Abschätzung ist nur bei Kenntnis der Phase möglich) und die sich zwischen den Kristallnadeln ausbildet. Das Augerspektrum von NiSi_2 zeigt jedoch nur einen geringen Anteil von Verunreinigungen (Abb. 24). Größere Probleme traten bei der Präparation von Mg_2Cu auf, da das Mg einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Cu hat und sehr reaktiv ist. Ein Zusammenschmelzen im Lichtbogenofen war daher nicht möglich (es bildete sich sofort eine weiße Wolke von MgO) und auch ein Erhitzen der beiden Elemente in einer zugeschmolzenen Quarzröhre funktionierte nicht, da das Mg mit dem Quarz reagierte. Schließlich wurde folgende Methode verwendet: Mg-Stückchen und Cu-Kügelchen, die durch Abätzen mit verdünnter HCl bzw. mit verdünnter HNO_3 gereinigt worden waren, wurden im stöchiometrischen Verhältnis in ein sauberes, auf einer Seite verschlossenes VA-Stahlröhrchen gepreßt (Druck etwa 1 atü). Im Lichtbogenofen wurde dann bei einem Ar-Druck knapp unter 1atm ein Deckel auf die Röhrchen geschmolzen und diese dann für etwa 3 bis 5 Stunden bei 1050°C in einen Kammerofen gestellt. Danach wurden die Röhrchen in Wasser abgeschreckt, da sich beim langsamen Abkühlen zu große Kristalle der spröden Legierung bildeten, die eine anschließende mechanische Behandlung sehr erschwerten. Anschließend wurden die Röhrchen in Scheiben zersägt, das Mg_2Cu mit dem umschließenden Stahlring in die Kammer eingebaut und durch Feilen gereinigt. Die an Resten von nicht eingebauten Proben durchgeführte Röntgenbeugung zeigte nur einen geringen Fremdphasenanteil in der Gegend von 5%. Das Augerspektrum dagegen enthält eine starke Verunreinigung mit Sauerstoff (Abb. 24), was aufgrund der hohen Reaktivität von Mg auch verständlich ist. Dieser Sauerstoff kann im Röntgenspektrum nicht entdeckt werden, wenn das MgO in Form von kleinen Kriställchen oder amorph vorliegt und nur an den Korngrenzen

sitzt. Es wurde auch versucht, die Legierungen durch Sputtern zu reinigen, wobei keine merklichen Intensitätsänderungen in den Augerpeaks festgestellt wurden.

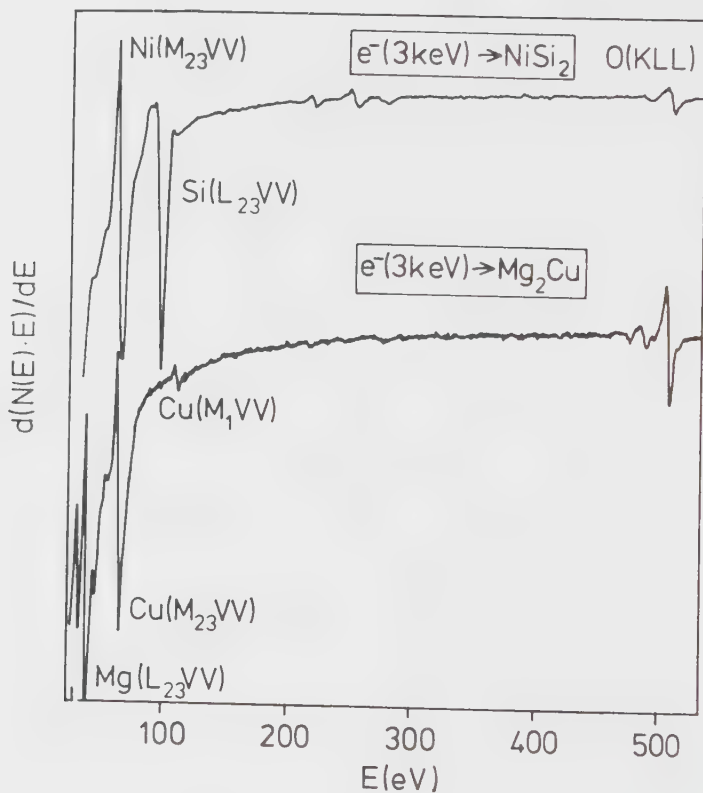


Abb. 24 Augerspektren von NiSi_2 und Mg_2Cu

2.3 Auswertung der Spektren. Sekundärelektronenuntergrund

Die gesuchte Meßgröße sei die Zahl $N(E, \Omega)$ der Sekundärelektronen, die von der Probe pro Energie E , pro Raumwinkel Ω und Projektilteilchen emittiert wird. Diese Zahl hängt davon ab, durch welchen Prozeß das Elektron erzeugt wird, d.h. von den Wirkungsquerschnitten der jeweiligen Anregungsmechanismen und damit von den Projektileigenschaften und den Eigenschaften der zunächst im Target gebundenen Elektronen. Weiterhin geht natürlich die Dichte der Targetatome ein und als besonders festkörperspezifische Größe die Entkommtiefe der Elektronen (siehe Abb. 10). Besonders schwierig ist die Erzeugung der Sekundärelektronen zu behandeln, da dazu verschiedene Prozesse beitragen. Nur im Fall eines Augerelektrons, das keine Energieverluste erlitten hat, geht in N das Produkt aus dem Anregungsquerschnitt für die innere Schale und der Augerübergangswahrscheinlichkeiten ein. Bei Elektronenanregung ist zusätzlich noch ein Rückstrefaktor einzusetzen, der die Anregung durch aus tiefer liegenden Schichten zurückgestreuten Elektronen berücksichtigt /Sta1/.

Sei $I(t)$ der Strom der Projektilteilchen, die die vom Analysator auf der Probe gesehene Fläche treffen (zeitabhängig wegen Schwankungen im Primärstrahl), und q deren Ladung, dann ist die vom Analysator nachgewiesene Teilchenzahl n gegeben durch (siehe auch (112)):

$$n = \int_{\Delta T_A} \int_{\Delta t} \int_{\Delta \Omega} N(T_A + \Phi_A, \Omega) \cdot (I(t)/q) \cdot dT_A dt d\Omega \quad (8)$$

Dabei ist Δt die Meßzeit, $\Delta \Omega$ der vom Analysator erfaßte Raumwinkelbereich und ΔT_A das Energiefenster bei der Analysatorenergie T_A . Durch das oben beschriebene Meßverfahren wird Δt so gewählt, daß das Zeitintegral über den Strom gleich einer konstanten Ladung Q_0 ist. Wenn sich außerdem N im Bereich ΔT_A und $\Delta \Omega$ nicht stark ändert, dann gilt mit der konstanten relativen Auflösung R :

$$n = n(T_A) = N(T_A + \Phi_A, \Omega_0) \cdot T_A \cdot R \cdot \Delta \Omega \cdot Q_0 / q \quad (9)$$

Man erhält also das gesuchte Spektrum N bis auf Proportionalitätskonstanten für die Emissionsrichtung Ω in Abhängigkeit von der Energie E , indem man die gemessene Teilchenzahl n durch die Analysatorenergie T dividiert und anschließend die Energieachse um die Austrittsarbeit ϕ verschiebt. Leider ist diese nicht genau bekannt, so daß meistens nur die Division durch die Energie vorgenommen wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Energieachse des Spektrums auf Linien mit bekannter Energie zu eichen; dann ergeben sich typische Werte von $\phi \approx 4,5\text{eV}$ für die im Analysator verwendeten Stähle.

Das Sekundärelektronenspektrum $N(E)$ eines Festkörpers (die Abhängigkeit vom Emissionswinkel wird im folgenden nicht berücksichtigt) besteht nur zu einem geringen Teil aus Augerelektronen (Abb. 25), die die gewünschten Informationen über die Probe tragen. Den größten Anteil bildet ein Untergrund aus Elektronen mit einer kontinuierlichen Energieverteilung, die in einer Stoßkaskade erzeugt werden und daher die "Erinnerung" an den primären Erzeugungsprozeß verloren haben. Beginnend bei hohen Energien erkennt man in Abb. 25 bei der Primärenergie den Peak der elastisch reflektierten Elektronen mit anhängenden Plasmonenverlustlinien und daran anschließend den flach verlaufenden Untergrund. Dieser mündet bei niedrigen Energien (etwa 20eV) in den sehr steil ansteigenden Peak der sog. "wahren Sekundärelektronen". Der Abfall dieses Peaks auf der niederenergetischen Seite kommt dadurch zustande, daß nur Elektronen, deren Energie E größer als die Austrittsarbeit der Probe ist, diese verlassen können (siehe unten). Auf dem Untergrund sitzen die vergleichsweise kleinen Augerlinien (etwa die $\text{Si-L}_{2,3}\text{VV}$ Linie in Abb. 25). Soll also die Linienform eines Augerübergangs analysiert werden, dann wird ein Verfahren für den Untergrundabzug benötigt. Dazu wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen (siehe Zitate in /Sta1/), die meist zufriedenstellend funktionieren, jedoch alle mit einem prinzipiellen Problem behaftet sind. Will man nämlich, etwa zur quantitativen Analyse, das Integral über einen Augerpeak bilden, so müssen im Prinzip auch diejenigen Elektronen berücksichtigt werden, die zwar bei einem Augerübergang erzeugt werden, aber auf ihrem Weg zur Oberfläche einen oder mehrere Energieverluste erlitten haben und daher vom Untergrund nicht mehr abgetrennt wer-

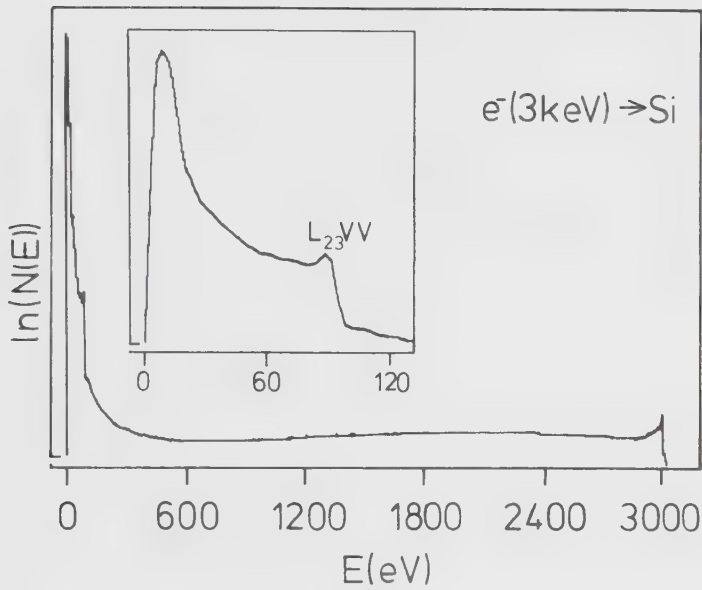


Abb. 25 Elektronenangeregtes Sekundärelektronenspektrum von Si

den können. Etwas einfacher ist das Problem, wenn man sich nur für die "reinen" Augerlektronen interessiert, die ohne Energieverluste ins Spektrometer gelangen. Diese können durch Entfaltung mit der Energieverlustfunktion aus $N(E)$ gewonnen werden /Sc11/. Die Energieverlustfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Elektron bestimmter Energie einen Energieverlust erleidet und wird experimentell aus dem elastischen Peak mit dem auf der niederenergetischen Seite anhängenden Verlustlinien gewonnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Methoden für den Untergrundabzug verwendet. Bei der einen werden einfach auf beiden Seiten eines Augerpeaks einige Punkte festgelegt, die nach "Augenmaß" zum Untergrund gehören und dann wird zwischen diesen Punkten interpoliert. Bei der anderen Methode wird versucht, den Untergrund nach einer Integralmethode, der mehr physikalische Argumentation zugrunde liegt, zu berechnen /Ste1/. Bei der Interpolationsmethode besteht das Problem, daß es keine analytische Funktion für den Untergrund gibt, da ja, wie oben erwähnt, die Augerlektronen selbst wieder Energieverluste erleiden können und dann zum Untergrund beitragen. Aus dem gleichen Grund wird nach dem Untergrundabzug der Augerpeak auf der niederenergetischen Seite noch durch Verlustelektronen verbreitert sein. Bei dem Versuch, eine geeignete Interpolationsmethode zu finden, stößt man auf das Problem des steilen Anstiegs im Sekundärelektronenpeak bei niedrigen Energien. Liegt ein Augerpeak in diesem Bereich, und das ist gerade bei den in dieser Arbeit untersuchten LVV und MVV Übergängen der Fall, dann erzeugen die meisten Interpolationsverfahren einen unnatürlichen "Überschwinger" im Bereich des Augerpeaks. Als Beispiel ist dazu in Abb. 26 die Interpolationsversuch mit einem Polynom dritten Grades für die Stützstellen am $\text{Si-L}_{2,3}\text{VV}$ Peak gezeigt. Man erkennt deutlich den unnatürlichen Verlauf des Untergrundes. Es muß allerdings hinzugefügt werden, daß in den Bereichen des Spektrums, in denen der Untergrund flacher verläuft, die Methoden zufriedenstellend funktioniert. Besser arbeitet ein Interpolationsverfahren nach /Akil/, bei dem zwischen je zwei benachbarten Stützstellen ein Polynom dritten Grades eingefügt wird. Die Steigung des Polynoms an den beiden Punkten wird mit Hilfe von vier benachbarten Punkten berechnet und für die Randpunkte werden dazu mit einer quadratischen Extra-

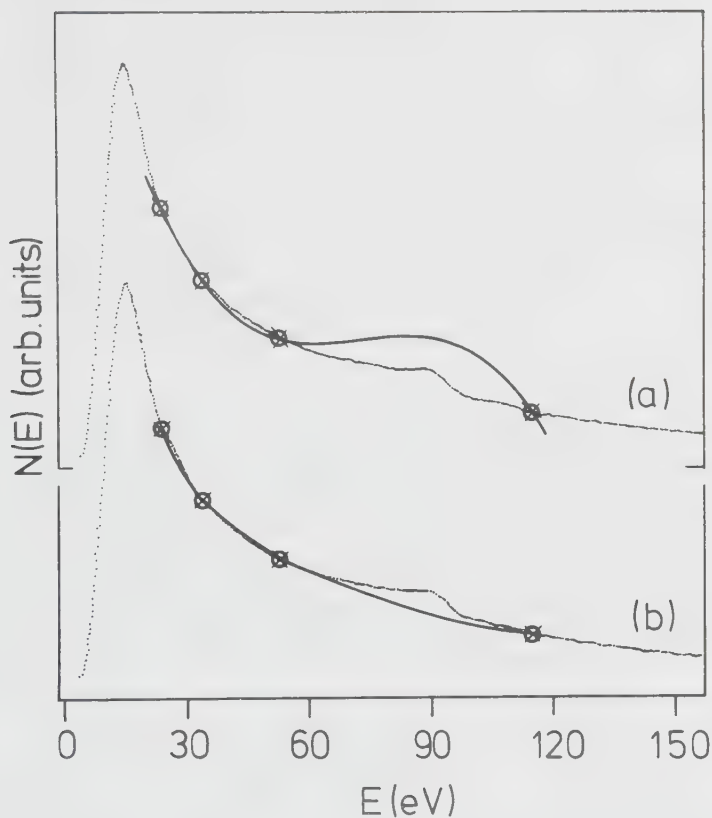


Abb. 26 Untergrundabzug am Si-L_{2,3}VV-Peak nach verschiedenen Interpolationsmethoden. Als Stützstellen wurden einige Punkte ausgewählt, die zum Untergrund gehören sollen.
 (a) Interpolation mit einem Polynom dritten Grades
 (b) Interpolation mit lokalen Polynomem dritten Grades
 nach /Akil/

polaation je zwei Hilfspunkte konstruiert. Dabei wird wie folgt vorgegangen: Gegeben seien Punkte $P_i = (x_i, y_i)$ mit $i=1, \dots, L$ und $L \geq 2$; alle x_i seien paarweise verschieden und aufsteigend geordnet. Eine möglichst "glatte" Kurve $f(x)$ durch diese Punkte werde stückweise aus kubischen Polynomen zusammengesetzt, wobei die Steigungen t_i der Polynome an den P_i folgendermaßen berechnet werden:

$$t_i = \frac{|m_{i+1} - m_i| \cdot |m_{i-1} + m_{i+1}| + |m_{i-1} - m_i| \cdot |m_{i+1} - m_i|}{|m_{i+1} - m_i| + |m_{i-1} - m_i|} \quad (10)$$

$$\text{mit } m_i = (y_{i+1} - y_i) / (x_{i+1} - x_i)$$

Die m_i sind also die Steigungen der Geradenstücke zwischen zwei benachbarten Punkten. Für den Fall, daß der Nenner verschwindet und der Zähler ungleich Null ist, wird für t_i definiert:

$$t_i = (m_{i-1} + m_i) / 2, \quad \text{falls } m_{i-2} = m_{i-1} \neq m_i = m_{i+1} \quad (11)$$

Der Ausdruck (10) für t_i wird bei /Akil/ unter Verwendung geometrischer Argumente hergeleitet. An den Randpunkten benötigt man je zwei weitere Werte für die m_i , um t_1, t_2, t_{L-1} und t_L berechnen zu können. Dazu wird angenommen, daß die Hilfspunkte P_{-1}, P_0, P_{L+1} und P_{L+2} existieren, die auf Parabeln durch die Randpunkte P_1, P_2 bzw. P_{L-1} und P_L liegen. Man findet dann für die benötigten m_i :

$$\begin{aligned} m_{-1} &= 2m_{L-1} - m_{L-2} & m_{L+1} &= 2m_L - m_{L-1} \\ m_0 &= m_2 - 2m_1 & m_{L+2} &= m_{L+1} - 2m_L \end{aligned} \quad (12)$$

Hat man damit alle t_i berechnet, so wird für das kubische Polynom zwischen P_i und P_{i+1} gesetzt:

$$f(x) = y = p_0 + p_1(x - x_i) + p_2(x - x_i)^2 + p_3(x - x_i)^3 \quad (13)$$

und die Koeffizienten p_j haben dabei die Werte:

$$\begin{aligned} p_0 &= y_i, \quad p_1 = t_i \\ p_2 &= (3m_i - 2t_i - t_{i+1}) / (x_{i+1} - x_i) \\ p_3 &= (t_i + t_{i+1} - 2m_i) / (x_{i+1} - x_i)^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Es zeigt sich, daß eine nach dieser Methode berechnete Interpolationsfunktion $f(x)$ tatsächlich in den meisten Fällen "glatt" verläuft, d.h. die Stützstellen P_i ohne "Unter-" bzw. "Überschwinger" verbindet. Dies ist in Abb. 26(b) deutlich zu erkennen.

Die Konstruktion eines Untergrundes gemäß dieser Interpolationsmethode ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet. Daher wurde versucht, ein Verfahren anzuwenden, das physikalisch besser begründbar ist. In Anlehnung an /Ste1/, /Ant1/ und /Woll/ werden dabei die Elektronen im Festkörper in primäre und sekundäre Elektronen eingeteilt, einen konstanten und homogenen Fluß der Projektile vorausgesetzt:

$$I(E) = I_p(E) + I_s(E) \quad (15)$$

Dabei ist I die Zahl der Elektronen pro Energieintervall und Volumen mit einer Energie E oberhalb der Fermienergie. Eine Ortsabhängigkeit der I wird vernachlässigt, was weit innerhalb des Festkörpers sicher gut erfüllt ist, aber in der Nähe der Oberfläche nicht mehr stimmt. Die primären Elektronen I_p stammen dabei aus einem primären Prozeß, d.h. aus einem Augerübergang oder aus dem direkten Stoß eines Ions mit einem Valenz- oder core-Elektron (oder aus dem Elektronenstrahl bei Elektronenanregung oder aus einem Photoionisationsprozeß bei Photonenanregung). Die Elektronen I_s dagegen stammen aus einem sekundären Prozeß, wobei es zwei Möglichkeiten gibt. Entweder das Elektron hat durch irgendeinen Stoßprozeß einen Energieverlust erlitten oder ein gebundenes Elektron wurde durch Stoß mit einem schnellen Elektron angeregt. In beiden Fällen entsteht aus einem Elektron mit Energie E' eines mit der Energie $E < E'$. Als Stoßprozesse können dabei im ersten Fall Wechselwirkungen mit anderen Elektronen, mit Plasmonen, mit Ionenrümpfen oder Phononen auftreten, wobei die Wechselwirkung zwischen einem schnellen Elektron und einem gebundenen Elektron am wahrscheinlichsten ist. Die grundlegende Idee zur Berechnung des gesuchten $I_p(E)$ ist nun, daß sich $I_s(E)$ mit Hilfe von $I(E')$ für $E' > E$ berechnen läßt; d.h. alle sekundären Elektronen bei der Energie E sind in einem Stoßprozeß aus einem Elektron größerer Energie entstanden:

$$I_s(E) = \int_E^{E_{\dots}} \alpha(E, E') I(E') dE' \quad (16)$$

$E_{\dots}$ ist die größte auftretende Elektronenenergie und $\alpha(E, E')dE'$ die Wahrscheinlichkeit, daß in einem sekundären Prozeß aus einem Elektron der Energie E' eines im Energieintervall $E \dots E+dE$ entsteht. Die Funktion α ist natürlich sehr kompliziert und kann wahrscheinlich auch nicht exakt berechnet werden. Es wurde daher versucht, eine anschaulich begründbare Form dafür zu finden, wobei der Verlauf des Untergrundes in einigem Abstand von den Augerpeaks als Wertmaßstab genommen wurde. Besteht nämlich das Spektrum für $E < E_0$ nur aus sekundären Elektronen, d.h. $I(E) = I_s(E)$, dann gilt:

$$I_s(E) = I(E) = \int_E^{E_0} \alpha(E, E') I(E') dE' + \int_{E_0}^{E_{\dots}} \alpha(E, E') I(E') dE' \quad \text{für } E < E_0 \quad (17)$$

Der zweite Summand ist konstant und somit ist (17) ein Integralgleichung für eine Untergrundfunktion $I(E)$. Es soll weiterhin nur der Fall betrachtet werden, daß α nicht von E abhängt! Dann folgt aus (17) durch Differentiation:

$$\frac{dI}{dE} = -\alpha(E) I(E) \quad \text{für } I_s(E) = I(E) \quad (18)$$

Wäre $\alpha = \text{const.}$, so folgte daraus eine Exponentialfunktion für den Untergrund. Es zeigt sich jedoch, daß damit der experimentell ermittelte Verlauf nicht gut wiedergegeben werden kann. Verschiedentlich wurde vorgeschlagen, daß der Untergrund einem Potenzgesetz der Form $I(E) \sim 1/(E+A)^n$ folgt, mit positivem A und einem Exponenten n aus dem Intervall zwischen 0 und 1. Das ergibt nach Einsetzen in (18):

$$\tilde{\alpha}(E, E') = n/(E'+A) \quad (19)$$

Um zu prüfen, ob dieses $\tilde{\alpha}$ sinnvoll ist, wird damit die Wahrscheinlichkeit $P(E')$ berechnet, daß ein Elektron der Energie E'

überhaupt einen Streuprozess macht:

$$P(E') = \int_0^{E'} \alpha(E, E') dE \quad (20)$$

daraus folgt nach Einsetzen von (19):

$$\tilde{P}(E') = nE'/(E'+A) \quad (21)$$

Diese Funktion steigt für wachsendes E' monoton an und strebt schließlich dem Wert $\tilde{P}(E' \rightarrow \infty) = n$ zu. Da nun P sicherlich reziprok mit der mittleren freien Weglänge λ (siehe Abb. 10) zusammenhängt, erscheint das Verhalten von P für $E' \rightarrow \infty$ nicht sinnvoll, vielmehr würde man eine Abnahme nach Durchlaufen eines Maximums in der Gegend von $E' = 40 \text{ eV}$ erwarten; bei diesem Wert wird ja λ minimal. Daher wurde versucht, $\tilde{\alpha}$ so abzuwandeln, daß dieses Verhalten wiedergegeben wird. Der einfachstmögliche Ansatz lautet dann:

$$\alpha(E, E') = \frac{\alpha_0 A}{(E' + A)^2} \quad \text{mit } 0 < \alpha_0 < 4, A > 0, E < E' \quad (22)$$

Die zugehörige gesamte Streuwahrscheinlichkeit lautet:

$$P(E') = \alpha(E, E') \cdot E' = \frac{\alpha_0 A E'}{(E' + A)^2} \quad (23)$$

Diese Funktion hat ein Maximum der Höhe $\alpha_0/4$ bei $E' = A$. Da stets $P < 1$ gelten sollte, folgt daraus obige Einschränkung für α_0 . Das A im Zähler wurde aus Dimensionsgründen eingeführt und hat also die Bedeutung der Energie mit der größten Streuwahrscheinlichkeit bzw. der minimalen mittleren freien Weglänge. Die sich aus (22) ergebende Untergrundfunktion ist dann von der Form:

$$I_0(E) = I(E) = I_0 \exp(\alpha_0/(E+A)) \quad \text{für } E < E_0 \quad (24)$$

Sie zeigt ein Verhalten, daß im guten Einklang mit der experimentellen Erfahrung steht: Für $E > A$ verläuft sie ziemlich flach oberhalb der Geraden $I = I_0$, während sie darunter sehr steil auf den Wert $I(0) = I_0 \exp(\alpha_0)$ ansteigt.

Um den Peak der "wahren Sekundärelektronen" im $N(E)$ -Spektrum zu reproduzieren, muß berücksichtigt werden, daß die Elektronen erst die Austrittsschwelle ϕ der Probe überschreiten müssen, um nachgewiesen zu werden. $N(E)$ ergibt sich daher aus $I(E)$, der Energieverteilung im Festkörper, durch Multiplikation mit einer Entkommenswahrscheinlichkeit W :

$$N(E) = W(E)I(E)$$

$$\text{mit } W(E) = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{\phi/E}) \quad (25)$$

Diese Form von W ergibt sich aus dem Dreistufenmodell der Photoelektronenspektroskopie /Ber1/ und besagt nichts anderes, als daß ein Elektron genau dann die Austrittsbarriere überschreiten kann, wenn für seine Impulskomponente $p_{\perp}$ senkrecht zur Oberfläche gilt: $p_{\perp}^2/2m > \phi$.

Mit Hilfe von (16), (21) und (25) wurde nun versucht, den Untergrund in gemessenen Spektren zu berechnen. Dabei wurde nur je ein Punkt auf beiden Seiten eines Augerpeaks als zum Untergrund gehörend vorgegeben. Allein damit kann α schon berechnet werden, so daß als freie Parameter nur ϕ und A übrigblieben, also zwei Größen, die eine unmittelbare physikalische Bedeutung haben. Leider konnte das entsprechende Rechenprogramm noch nicht soweit entwickelt werden, daß es diese beiden Größen aus einem Spektrum in einem Iterationsverfahren berechnet. Daher wurde A sowie ϕ als Eingabeparameter verwendet und versucht, eine möglichst gute Übereinstimmung des berechneten Untergrundes und mit dem im Spektrum zu erzielen. In Abb. 27 sind dazu einige Beispiele angegeben. Man erkennt, daß das Verfahren im Prinzip sinnvoll arbeitet, jedoch ist es zur Zeit noch sehr mühsam anzuwenden, da zwei Parameter variiert werden können.

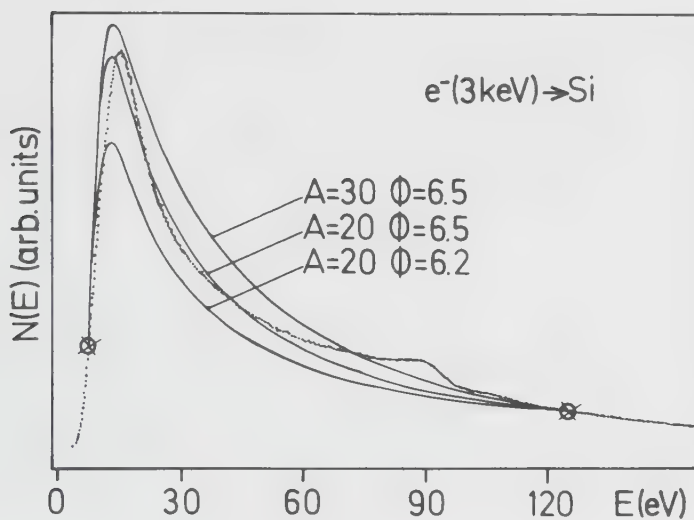


Abb. 27 Untergrundberechnung nach der Integralmethode; Vergleich zwischen Theorie und Experiment für verschiedene Wahl der Parameter A und Φ

3. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden die Sekundärelektronenspektren von Si, SiO₂, Si₃N₄ (z.T. auch von Mg und Al), von Ni, Cu, Mg₂Cu und NiSi₂ nach Ionenanregung vorgestellt und diskutiert. Als Ionen wurden Sauerstoff und Schwefelionen im MeV-Energiebereich verwendet, daneben noch Protonen und zum Vergleich Elektronen mit 3keV Energie. Die Spektren aller Targetmaterialien wurden bei mindestens drei Projektilenergien für jedes Projektil gemessen. Der mit dem Spektrometer erfaßbare Energiebereich der Sekundärelektronen betrug 0 bis 3,2 keV und wurde in zwei Teile mit je 1024 Kanälen aufgespalten. Zusätzlich wurde der Bereich von 0 bis 160eV noch extra aufgezeichnet, um die CVV-Übergänge besser aufzulösen. Die Diskussion erstreckt sich im wesentlichen auf drei Details der Spektren, nämlich den Sekundärelektronenuntergrund, die hochenergetischen Augerübergänge des Siliziums der Art KLL (bei etwa 1600eV) und auf die niederenergetischen Augerübergänge, an denen das Valenz- und das Leitungsband beteiligt ist (z.B. der Art L_{2,3}VV im Silizium bei etwa 85eV). Dabei sind die letztgenannten Übergänge besonders geeignet, um einen eventuellen Einfluß der chemischen Umgebung des emittierenden Atoms auf die Linienform zu studieren. In dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf den Vergleich der Übergänge bei Anregung mit leichten (Elektronen bzw. Protonen) und schweren (Sauerstoff- bzw. Schwefelion) Projektilen gerichtet, wobei im Element und in der Verbindung unterschiedliche Effekte beobachtet werden.

Einige, zum Verständnis der Experimente notwendige theoretische Überlegungen werden im nächsten Kapitel behandelt, hier sollen zunächst nur die wichtigsten, daraus resultierenden Erkenntnisse vorgestellt werden. Die Anregung innerer Schalen beim Ion-Atom Stoß kann für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme ziemlich gut durch die Coulombionisation beschrieben werden. Darunter versteht man die direkte elektrostatische Wechselwirkung des als einfache Ladung betrachteten Projektils mit einem Elektron aus der Hülle des Targetatoms. Der Wirkungsquerschnitt der Ionisation ergibt sich dabei als eine universelle Funktion eines sog."Adiabasieparameters", ist proportional zum Quadrat der Projektila-

dung und indirekt proportional zum Quadrat der Bindungsenergie des Elektrons; der Wirkungsquerschnitt wird maximal für Werte dieses Parameters in der Nähe von eins.

Verursacht durch die quadratische Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Kernladung nimmt die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachionisation mit steigender Ordnungszahl stark zu. Zur Beschreibung der Mehrfachionisation wird meistens ein phänomenologisches Modell herangezogen, das das Entfernen der einzelnen Elektronen aus einer Schale als statistisch unabhängige Prozesse betrachtet.

Unter den beiden Möglichkeiten für die Abregung des Atoms nach der Ionisation ist der Augerprozeß für die untersuchten Substanzen und betrachteten Elektronenschalen am wahrscheinlichsten. Der Augerübergang wird, im Gegensatz zum Röntgenübergang, durch die direkte Coulombwechselwirkung der beteiligten Elektronen hervorgerufen. Die sich daraus ergebenden Auswahlregeln bedeuten keine allzu große Einschränkung, da es für das emittierte Elektron meistens einen Kontinuumszustand mit den richtigen Drehimpulsquantenzahlen gibt. Die Energie der Augerelektronen läßt sich theoretisch gut berechnen, wobei in einfachster Näherung nur die Bindungsenergien der drei beteiligten Elektronenschalen eingehen. Als Korrekturen kommen die Coulombwechselwirkung der beiden Locher im Endzustand und Relaxationsenergien der Hülle hinzu. Sind am Augerübergang im Molekül oder im Festkörper bindende Elektronen beteiligt, so muß bei der Deutung der Linienform im Einzelfall geprüft werden, ob der Einfluß der Zustandsdichte oder die Lokalisierung der Elektronen in der Nähe des Atoms überwiegt.

Die charakteristischen Eigenschaften eines ioneninduzierten Sekundärelektronenspektrums erkennt man etwa am Beispiel $p(4\text{MeV}) \rightarrow \text{Si}$ in Abb. 28. Die mit (I), (II) und (III) bezeichneten Strukturen sind der "true secondaries" Peak, der $L_{2,3}VV$ - und der KLL-Übergang, die auf dem relativ flach verlaufenden Sekundärelektronenuntergrund sitzen. In Abb. 28 ist das gemessene Spektrum $N(E) \cdot E$ aufgetragen; die Division durch E wurde nicht vorgenommen, um die bei höherer Energie auftretenden Strukturen deutlich hervortreten zu lassen. Man erkennt, daß der Untergrund, beginnend bei kleinen Energien leicht ansteigt und dann zu höheren Energien hin wieder abfällt; nach Division durch E ist er oberhalb 10 bis 20eV monoton fallend, ähnlich wie in Abb. 25, nur daß hier natürlich der Peak der elastisch reflektierten Elektronen fehlt. Stattdessen erwartet man einen relativ breiten Buckel der "binary collision" Elektronen (siehe Abb. 1), d.h. der Elektronen, die durch direkten Stoß mit dem Projektil aus den äußeren Schalen der Hülle des Targetatoms bzw. dem Valenzband herausgeschlagen werden. Diese Elektronen sollten jedoch gemäß (2) bei etwa 8keV auftauchen und können somit in Abb. 28, wo die Energieachse bis zur maximalen Spektrometerenergie von 3,2keV reicht, nicht beobachtet werden. Der beobachtbare Untergrund entsteht dann, wie oben bereits diskutiert, im wesentlichen durch Stoßkaskaden, die von den "binary collision" Elektronen ausgelöst werden. Um den Verlauf des Untergrundes näher diskutieren zu können, wird das Spektrum von $S(16,5\text{MeV}) \rightarrow \text{Si}$ in Abb. 29(a) betrachtet. Dieses Spektrum sieht auf den ersten Blick völlig anders aus als Abb. 28, der Hauptunterschied jedoch wird durch den unterschiedlichen Verlauf des Untergrundes hervor gerufen. Denn aufgrund der höheren Masse der Schwefelionen wird gemäß (2) die maximale Energie der "binary collision" Elektronen schon bei 1,1keV erwartet, so daß sich der buckelförmige Untergrund nur über einen Bereich von etwa 1keV erstreckt. Da das Sekundärelektronenspektrum nun auf einem vergleichsweise schmalen Bereich zusammengedrängt wird, ist auch der "true secondaries" Peak nicht mehr so ausgeprägt, so daß er im gezeigten $N(E) \cdot E$ -Spektrum zu einer Schulter bei (I) wird. Im $N(E)$ -Spektrum, das zum Vergleich in Abb. 29(b) gezeigt ist, tritt dieser Peak wieder auf. Weiterhin fällt im Vergleich zu Abb. 28 das

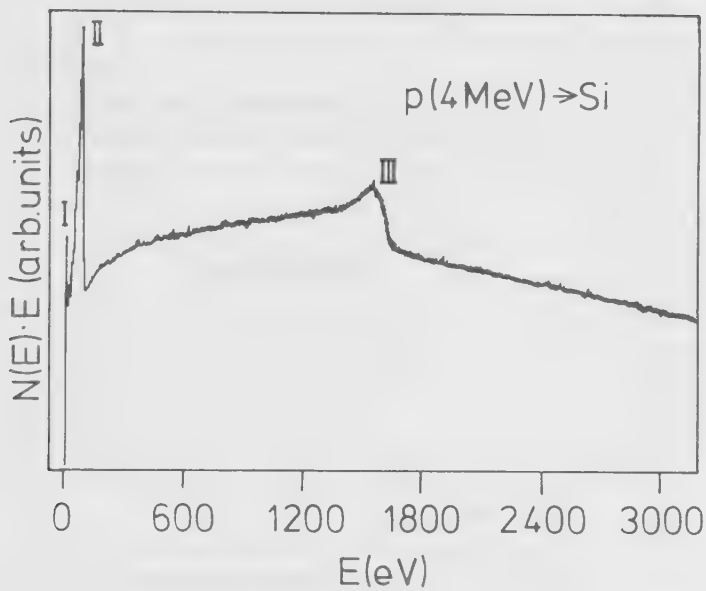


Abb. 28 Sekundärelektronenspektrum von Si bei Beschuß mit 4MeV

Protonen:

(I) Peak der "wahren Sekundärelektronen"

(II) $L_{2,3}VV$ -Augerpeak

(III) KLL -Augerpeak

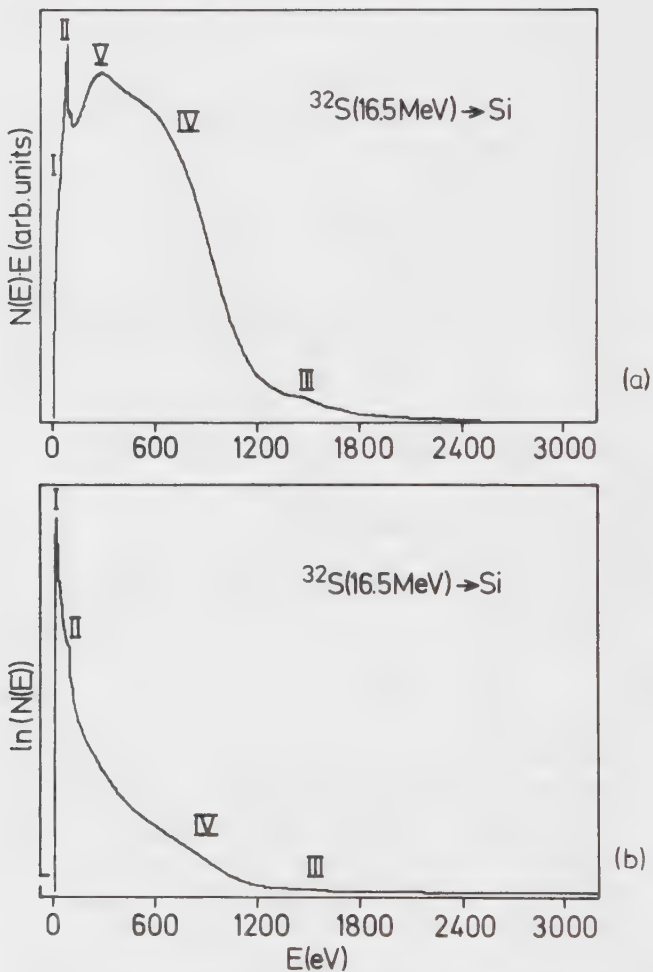


Abb. 29 Sekundärelektronenspektrum von Si bei Beschuß mit 16,5MeV Schwefelionen:

- (a) direkt gemessenes Spektrum, d.h. $N(E)E$
- (b) Division durch E wurde vorgenommen, um $N(E)$ zu erhalten. Man erkennt, daß in (b) die auftretenden Strukturen weniger deutlich hervortreten.

veränderte Verhältnis der Intensitäten in den Augerpeaks (II) und (III) auf, das unten noch näher betrachtet wird, und das völlig andere Signal-zu-Untergrund Verhältnis S/U. Dazu sind in Tab.2 einige typische Werte für die Augerpeaks eingetragen. Wenn man dieses Verhältnis für verschiedene Peaks und für verschiedene Projektilen vergleichen will, so müssen die unterschiedlichen Anregungswirkungsquerschnitte für die Übergänge und der unterschiedliche Verlauf des Untergrundes berücksichtigt werden. Das Anwachsen des Untergrundes mit steigender Projektilenergie ist die Ursache für die starke Abnahme von S/U beim schwefelangeregten KLL-Peak. Trotzdem wird aus Tab.2 deutlich, daß z.B. für die LVV-Peaks die Protonenanregung ein wesentlich besseres S/U bietet, im Vergleich mit der Anregung durch Schwefel. Für die höherenergetischen KLL-Peaks ist S/U bei Protonenbeschuß sogar besser als bei Elektronenbeschuß; dies liegt jedoch zum großen Teil auch am höheren Ionisierungsquerschnitt der K-Schale für die Protonen. Die Tatsache, daß Protonen weniger Sekundärelektronen pro Energieintervall erzeugen als Schwefel, kann mit der höheren Ladung der Schwefelionen und mit dem Vorhandensein von Hüllenelektronen im Projektil gedeutet werden. Durch die höhere Kernladung steigt der Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung mit den Valenzelektronen im Target und die Projektilhülle trägt ebenfalls zur Streuung der Targetelektronen bei.

Vergleicht man noch einmal Abb. 29(a) mit Abb. 1, so würde man eigentlich einen deutlichen "binary collision" Peak im Spektrum erwarten. Dafür kommen die mit (IV) und (V) bezeichneten Strukturen in Frage, beide sind jedoch vergleichsweise schwach ausgeprägt. Es zeigt sich, daß wohl die Schulter bei (IV) durch den direkten Stoß des Projektils mit den schwach gebundenen Targetelektronen hervorgerufen wird, während das Maximum bei (V) einfach durch die Multiplikation mit E verursacht wird, wie man im Vergleich mit Abb. 29(b) erkennt. Bestimmt man aus den Spektren die maximale Energie dieser "binary collision" Elektronen aus dem Schnittpunkt der Tangente an die hochenergetische Flanke von (IV) mit der Energieachse, so erhält man Abb. 30. Dort sind die Werte für verschiedene Energien der Schwefel- und Sauerstoffionen von reinem Silizium und von den Sauerstoff- bzw. Stickstoffverbindungen gezeigt. Man erkennt, daß sich innerhalb der Ungenauigkeiten

	LVV-Peak	KLL-Peak
S(8MeV)	0,246	0,553
S(13MeV)	0,218	0,415
S(16,5MeV)	0,417 ?	0,291
S(20MeV)	0,224	0,117
p(8MeV)	1,07	0,368
p(6MeV)	1,22	0,286
p(4MeV)	1,48	0,301
e(3keV)	1,038	-
e(5keV)	-	0,02
O(20MeV)	0,402	0,08
O(13MeV)	0,341	
O(8MeV)	0,202	

Tab. 2 Signal-zu-Untergrund Verhältnis S/U für den LVV-bzw. KLL Peak von Si bei Anregung mit verschiedenen Projektilen. Für S und U wurde dabei die Zählrate im Augerpeak bzw. im Untergrund bei der jeweiligen Energie genommen.

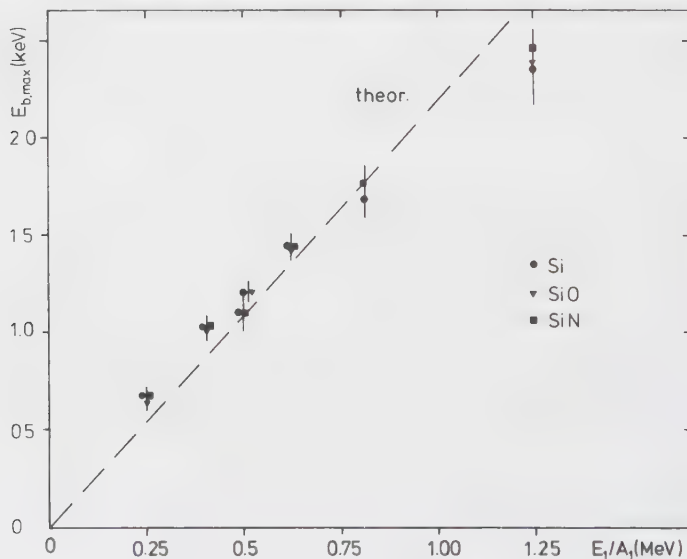


Abb. 30 Vergleich des experimentell bestimmten $E_{b,max}$ mit dem nach (2) berechneten für verschiedene Projektilen und Substanzen

bei der Bestimmung von $E_{b,max}$ der erwartete Zusammenhang mit der Projektilenergie und -masse ergibt, was die Deutung von (IV) als "binary collision" Peak bestätigt. Daß dieser Peak im Vergleich zu Abb. 1 nur schwach ausgeprägt ist, liegt an der Verwendung von Festkörpertargets. Die Elektronenemission muß dann nämlich, bezogen auf den Projektilstrahl, in Rückwärtsrichtung beobachtet werden, so daß die im Stoß mit dem Projektil erzeugten und bevorzugt vorwärts gerichteten Elektronen erst durch Streuprozesse umgelenkt werden müssen, um nachgewiesen zu werden. Dabei erleiden sie natürlich Energieverluste, was zu einer Verbreiterung und Verschmierung der Energieverteilung führt. Dieser Effekt kann so stark sein, daß die Schulter (IV) vollständig verschwindet und nur noch der "Buckel" (V) übrigbleibt; das kann z.B. in Abb. 31 beobachtet werden, wo das mit Sauerstoffionen induzierte Spektrum zu sehen ist. Die Frage, weshalb der "binary collision" Peak bei Sauerstoffionenbeschuß überhaupt nicht zu sehen ist, ist nicht eindeutig zu beantworten. Es muß wohl die primäre Energieverteilung (direkt nach dem Stoß, ohne Streuprozesse) dieser Elektronen schon breiter und flacher sein als im Falle des Beschusses mit Schwefelionen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß von der Probe auch Elektronen mit einer Energie größer als $E_{b,max}$ emittiert werden können, wie man an Abb. 29 gut erkennt. Denn $E_{b,max}$ ist die maximale, auf ein freies Elektron übertragbare Energie beim Stoß mit dem Projektilion. Offenbar kann auf ein gebundenes Elektron aber mehr Energie als $E_{b,max}$ übertragen werden (siehe die KLL-Elektronen in Abb. 29), da dann der Targetkern die Impulsbilanz in Ordnung bringt. Im Detail sind diese Sekundärelektronen mit einer scheinbar unerlaubt hohen Energie jedoch noch unverstanden. Die Meßergebnisse deuten darauf hin, daß es sich dabei um ein Phänomen handelt, welches nur bei der Elektronenemission von Festkörpern auftritt. Es kann aber auch sein, daß dieser Effekt nur deshalb so deutlich zu sehen ist (etwa im Vergleich mit dem Spektrum in Abb. 1), weil beim Festkörper die Zahl der emittierten Elektronen größer ist. Die Klärung dieser Frage erfordert weitere Experimente und theoretische Überlegungen.

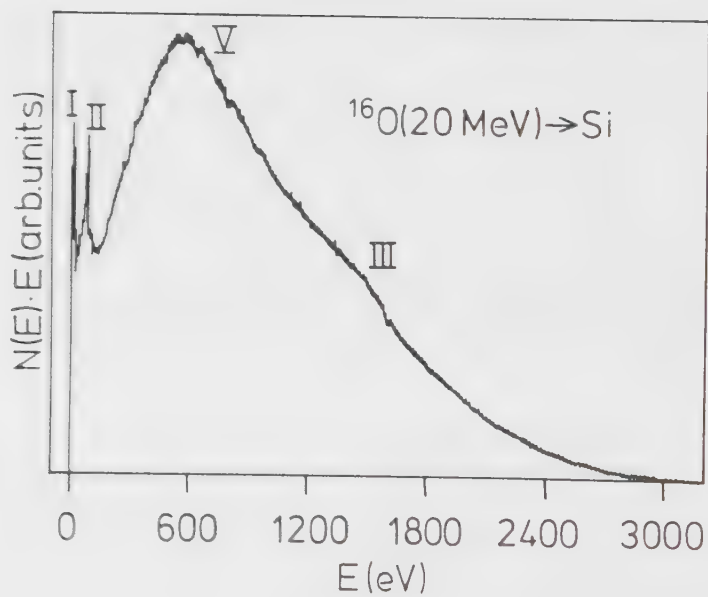


Abb. 31 Sekundärelektronenspektrum von Si bei Beschuss mit 20 MeV Sauerstoffionen

3.2 Die Si-KLL-Augerübergänge

Die etwa bei 1600eV im Sekundärelektronenspektrum erscheinenden Strukturen können als KLL-Augerübergänge im Silizium gedeutet werden. Vergleicht man dazu Abb. 28, 29 und 31, so fällt deren stark unterschiedliche Intensität auf. Um dieses Verhalten zu verstehen, bildet man z.B. das Verhältnis der Intensität des $L_{2,3}VV$ -Peaks zur Intensität des KLL-Peaks und vergleicht diese mit den Wirkungsquerschnitten für die Anregung der entsprechenden Schalen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Peakintensität direkt durch die Anregungswahrscheinlichkeit gegeben ist, d.h. Konkurrenzprozesse zu den Augerübergängen vernachlässigbar sind; das ist in guter Näherung erfüllt (siehe Abb. 49). Für die Ionisierungswahrscheinlichkeit werden die theoretischen Werte der Coulombanregung eingesetzt, wobei die Lage der einzelnen Stoßprozesse auf der universellen Kurve gemäß (77) in Abb. 32 aufgetragen ist und die Wirkungsquerschnitte für die K- bzw. $L_{2,3}$ -Schale getrennt gezeigt sind. In Tab. 3 sind dann die experimentellen Verhältnisse der Peakintensitäten $I(L_{2,3}VV)/I(KLL)$ mit den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte $\sigma(L)/\sigma(K)$ für verschiedene Projektile und Projektilenergien verglichen. Man erkennt, daß sich damit die beobachteten Werte bei Protonenanregung gut erklären lassen, wenn man die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Intensitäten berücksichtigt. Bei Anregung mit Schwefel ergibt sich jedoch eine erhebliche Abweichung von den theoretischen Werten. Diese ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nun die Ionisierung der K-Schale nicht mehr durch die Coulombanregung beschrieben werden kann, da die Schwefelionen zu kleine Geschwindigkeiten haben (siehe auch Abb. 32). Die erhöhten experimentellen Werte des Anregungsquerschnittes der K-Schale könnten deshalb mit der MO-Anregung oder mit Elektroneneinfang (siehe 4.1) verstanden werden.

Betrachtet man nun die KLL-Übergänge nach Abzug des Untergrundes etwas genauer (Abb. 33), so fallen einige Besonderheiten auf, die exakter erklärt werden müssen. Zunächst hängen bei allen drei Spektren an der niederenergetischen Seite der Peaks lange Ausläufer, die durch inelastische Streuung der Elektronen vor dem Erreichen der Oberfläche verursacht werden und mit der verwendeten In-

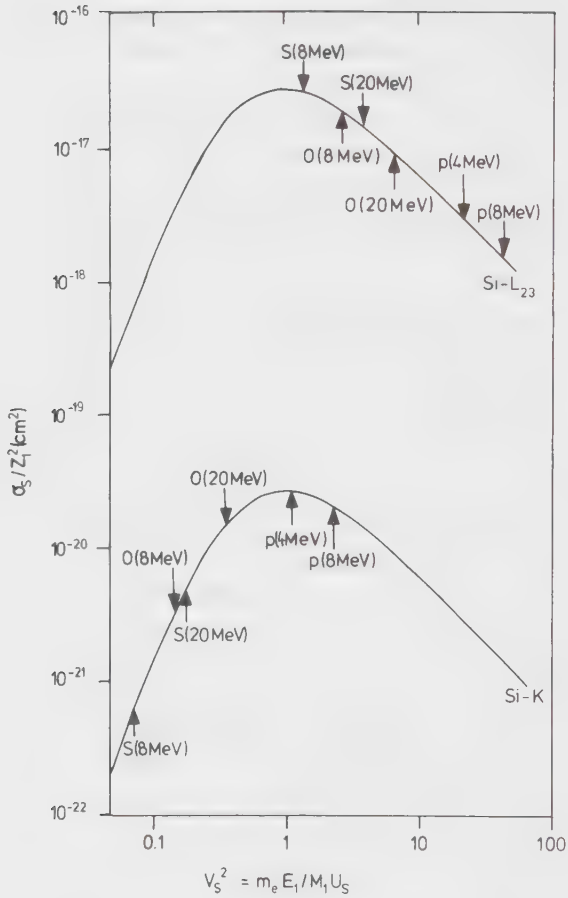


Abb. 32 Ionisierungsquerschnitt für die K- bzw. L₂₃-Schale von Si bei verschiedenen Projektilen; auf der Abszisse ist als Adiabasieparameter das V^2 aus (51) aufgetragen

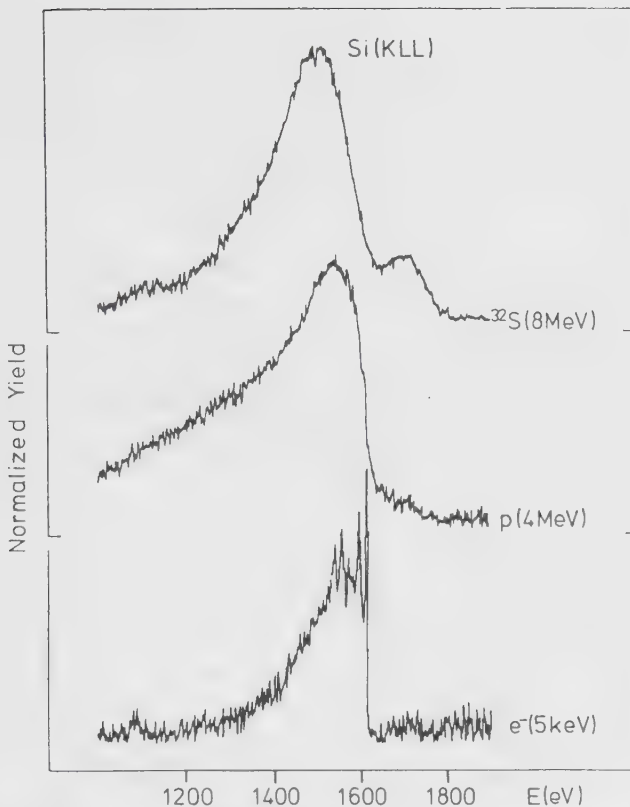


Abb. 33 Die KLL-Übergänge von Si bei Anregung mit Elektronen, Protonen und Schwefelionen

	$I(KLL)/I(L_{2,3}VV)$	σ_K/σ_L
S(8MeV)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
S(13MeV)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$
S(16,5MeV)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
S(20MeV)	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
p(4MeV)	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
p(6MeV)	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
p(8MeV)	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$

Tab. 3 Vergleich der Intensitäten I der KLL- und $L_{2,3}$ -Auger-peaks für verschiedene Projektile mit den Ionisierungsquerschnitten σ_i der entsprechenden Schalen. Bei σ_L wurde die L_1 -Schale mit berücksichtigt, da ein Loch in dieser Schale durch einen Coster-Kronig-Übergang in ein $L_{2,3}$ -Loch konvertiert wird.

terpolationsmethode für den Untergrundabzug nicht entfernt werden können; diese sind für das Folgende jedoch nicht von Bedeutung. Betrachtet man das elektronenangeregte Spektrum, so erkennt man fünf Linien, die sich gemäß der im nachfolgenden beschriebenen Theorie klassifizieren lassen (siehe auch Abb. 51). Die theoretischen Energien dieser fünf Linien entnimmt man aus Tab. 4.

Das protoneninduzierte Spektrum in Abb. 33 ist demgegenüber nicht in Einzellinien aufgelöst, sondern besteht aus einem einzigen Peak. Da sich Protonen aufgrund des gleichgroßen Betrages der Ladung bei der Innerschalenanregung wie Elektronen verhalten (nur der Verlauf des Wirkungsquerschnittes mit der Geschwindigkeit ist aufgrund der unterschiedlichen Massen etwas anders) und demnach keine zusätzlichen oder verschobenen Linien erzeugen sollten, liegt es sehr nahe, diese Verbreiterung auf eine Verschlechterung der Auflösung zurückzuführen. Dies erscheint durchaus sinnvoll, da beim verwendeten Zylinderspiegelanalysator(CMA) die Energieeichung und -auflösung sehr empfindlich von der Lage und Ausdehnung des Elektronen emittierenden Bereiches auf der Probe abhängt. Beim Beschuß mit Elektronen aus der im CMA eingebauten Kanone kann der richtige Bereich mit Hilfe der elektrostatischen Ablenkung genau justiert werden; der Strahlfleck ist mit $5\mu\text{m}$ Ausdehnung klein genug, um die relative Auflösung von 0,3% des CMA zu erreichen. Der Ionenstrahl aus dem Beschleuniger kann jedoch nicht so fein fokussiert werden, der erreichbare minimale Strahlfleckdurchmesser beträgt 1 bis 2mm; somit muß mit einer Verschlechterung der Auflösung gerechnet werden. Auch der Einsatz von entsprechend feinen Blenden zur Strahlfokussierung war nicht möglich, da dabei zum einen die Strahlintensität zu stark abnimmt und zum anderen die Richtung des Strahles genau festgelegt ist, so daß der "richtige Punkt" auf der Probe nicht mehr genau getroffen werden kann. Mit "richtigem Punkt" ist diejenige Stelle auf der Probe gemeint, auf die der CMA optimiert ist. Die Auflösung bei Verwendung der Ionenstrahls kann aus der hochenergetischen Kante des protoneninduzierten KLL-Peaks abgeschätzt werden und ergibt sich zu : $\Delta E/E = 50\text{eV}/1620\text{eV} \approx 3\%$. Dieser Wert kann anhand der Kantenbreite des KLL-Übergangs vom Sauerstoff im SiO_2 bei Protonenbeschuß überprüft werden; auch hier ergibt sich (Abb. 34) $\Delta E/E = 15\text{eV}/500\text{eV} = 3\%$. Bei den später zu behandelnden $\text{L}_{2,3}\text{VV-}$

Endzustand	Theoret. /Shi1/	Exp. /Sib1/	Exp.
$L_1L_1, ^1S$	1511eV	1516eV	1545eV
$L_1L_{2,3}, ^1P$	1550eV	1554eV	1561eV
$L_1L_{2,3}, P$	1568eV	1574eV	1577eV
$L_{2,3}L_{2,3}, ^1S$	1599eV	1602eV	1600eV
$L_{2,3}L_2, ^1D$	1607eV	1611eV	1619eV
$L_{2,3}L_{2,3}, ^3P$	1611eV	1616eV	-

Tab. 4 Die KLL-Übergänge im Si, klassifiziert gemäß dem Zweilochzustand in der L-Schale; der Übergang $L_{2,3}, ^3P$ ist stark unterdrückt. Die Energieauflösung des Spektrometers beträgt bei diesen Energien etwa 5eV.

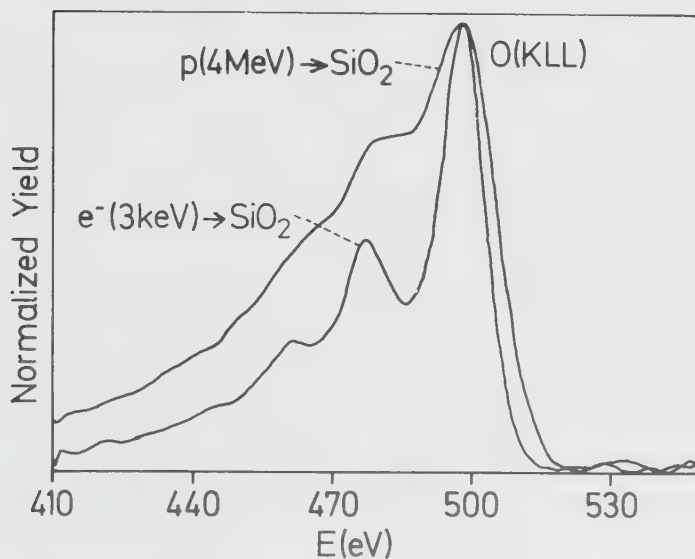


Abb. 34 Vergleich des Sauerstoff KLL-Überganges in SiO_2 bei Elektronen- bzw. Protonenanregung. Eine Verbreiterung des Peaks im zweiten Fall ist erkennbar.

Übergängen, die bei etwa 85eV liegen, fällt diese Verschlechterung der Auflösung gegenüber der natürlichen Peakbreite nicht ins Gewicht. Es zeigt sich, daß dieser Wert bei allen protonenangeregten Spektren auftritt. Die Justierung des Ionenstrahles, die ja im Verlauf einer Meßschicht öfters vorgenommen werden muß, ist also reproduzierbar. Daher ist zu erwarten, daß auch mit dem Schwefelionenstrahl ein ähnlicher Wert für die Auflösung erreicht wird. Der Schwerionenstrahl läßt sich nämlich erfahrungsgemäß ähnlich gut fokussieren wie der Protonenstrahl; außerdem kann selbst eine Vergrößerung des Strahlflecks über 2mm die Auflösung nicht mehr verschlechtern, da Elektronen, die zu weit außerhalb des vom CMA gesehenen Punktes emittiert werden, den Analysator nicht mehr passieren können. Betrachtet man demzufolge das Schwefelangeregte Spektrum in Abb. 33, so erkennt man eine zusätzliche Verbreiterung und Verschiebung der KLL-Übergänge, die offenbar nicht als Effekt der Auflösung gedeutet werden können; die Verschiebung des Maximums gegenüber dem protonenangeregten Spektrum beträgt $-(45 \pm 8)$ eV. Außerdem erscheint bei Schwefelanregung bei etwa 1685eV ein zusätzlicher Peak, der gegenüber dem KLL-Übergang um $+(186 \pm 10)$ eV verschoben ist. Diese Beobachtungen kann man bei allen verwendeten Projektilenergien zwischen 8MeV und 20MeV machen und auch in den untersuchten Verbindungen SiO_2 und Si_3N_4 . Innerhalb der Meßgenauigkeit ergeben sich dabei die gleichen Zahlenwerte. Bei den höheren Energien wird die Auswertung der KLL-Übergänge erschwert, da dann der Untergrund relativ zur Peakhöhe stark anwächst. Die beobachtbare Verschiebung und die zusätzlichen Peaks können aufgrund der Messungen an Gastargets (siehe Abb. 2 und 3) mit der bei Schwefel höheren Wahrscheinlichkeit für Mehrfachionisation gedeutet werden. Demnach erzeugt das Schwefelion beim Stoß mit dem Si-Atom bevorzugt Lochkonfigurationen der Form $K^{-1}L^{-j}$ mit $i=1$ oder 2 und $j>0$. Für $i=1$ führt das zum Auftreten der sog. Satellitenlinien zum KLL-Übergang, die zu niedrigen Energien verschoben sind. Aufgrund der bei $j>0$ höheren Anzahl von möglichen Anfangszuständen ist auch die Zahl der Satellitenlinien größer als die Zahl fünf der normalen KLL-Übergänge, was zu einer Verbreiterung der gesamten KLL-Gruppe führt. Die Verschiebung und Verschmierung des KLL-Übergangs im Vergleich zur Protonenanregung kann also durch die Bildung von Satellitenlinien verstanden werden. Für den bei höheren Energien auftauchenden

den Zusatzpeak wurden für den Fall eines gasförmigen Targets mehrere Deutungsmöglichkeiten gegeben. Zum einen können Peaks oberhalb des Hauptübergangs durch Übergänge in Atomen verursacht werden, bei denen durch den Stoß Elektronen in weiter außen liegende Schalen (Rydbergzustände) gehoben wurden (siehe Xe-induziertes Spektrum in Abb. 3). Zum anderen kann es sich dabei um sog. Hypersatellitenlinien handeln, bei denen die innere Schale im Anfangszustand mehrfach ionisiert ist, d.h. in unserem Fall, daß $i=2$ ist. Die erste Möglichkeit tritt in Festkörpern wohl nicht auf, da eventuelle hochangeregte Elektronen einen stärkeren Überlapp mit den immer vorhandenen Valenzelektronen haben als mit den K-Elektronen und daher nur sehr unwahrscheinlich einen Übergang in die K-Schale machen. Im freien, hochionisierten Atom ist dies dagegen möglich, wenn alle Elektronen aus den dazwischenliegenden Schalen entfernt wurden. Somit liegt es nahe, den Zusatzpeak bei 1685eV als Hypersatelliten zu deuten, der, ähnlich wie der Hauptübergang, aus vielen nicht aufgelösten Linien besteht, entsprechend den verschiedenen Möglichkeiten für $j>0$. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß nur ein Zusatzpeak beobachtet wird, da die K-Schale höchstens zweifach ionisiert werden kann. Zur weiteren Bestätigung dieser Deutung ist es notwendig, die Energieverschiebung und die relative Intensität einer Hypersatellitenlinie gegenüber der Hauptlinie theoretisch abzuschätzen. Für die Abschätzung der Energie kann ein einfaches Modell nach /Sla1/ verwendet werden, das die Gesamtenergie einer Konfiguration aus H-ähnlichen Einteilchenenergien unter Berücksichtigung der Abschirmung durch die restlichen Elektronen berechnet. Die Abschirmzahl $\sigma(S)$ für ein Elektron in der Schale S wird dabei mit Hilfe von empirischen Regeln aus der Besetzung der anderen Schalen bestimmt. Für die Gesamtbindungsenergie eines Atoms oder Ions mit N_s Elektronen in der Schale S gilt dann:

$$E = - \sum_S \frac{(Z - \sigma(S))^2}{n_s^*} R_v \quad (25')$$

Die "effektive Hauptquantenzahl" n_s^* stimmt dabei für $n_s < 4$ mit der Hauptquantenzahl überein /Sla1/. Mit Hilfe der nach /Sla1/ (siehe auch Tab. 5) gewonnenen Abschirmzahlen σ können die Bindungsenergien für die verschiedenen Lochkonfigurationen und die kinetischen Energien der Augerelektronen abgeschätzt werden:

$$T(K-LL) = E(K^{-1}) - E(L^{-1}) = 1642,47\text{eV} \quad (26)$$

$$T(KK-LL) = E(K^{-2}) - E(K^{-1}L^{-2}) = 1743,11\text{eV}$$

Daraus ergibt sich eine Energieverschiebung von 100,64eV zu höheren Energien für die Hypersatellitenlinie. Dies liegt im Bereich des experimentellen Wertes und ist in Anbetracht des einfachen Modells ein recht gutes Ergebnis; genauere Werte würde eine Hartree-Fock Rechnung liefern, die nicht mehr durchgeführt wurde.

3.3 Die $L_{2,3}VV$ -Augerübergänge

Nachdem also das Verhalten der KLL-Übergänge in Silizium bei Schwerionen Anregung gut verstanden werden kann, ist es interessant, die $L_{2,3}VV$ -Übergänge zu untersuchen. Bei diesen können nämlich aufgrund der Beteiligung des Valenzbandes Unterschiede im Vergleich zur Emission von freien Atomen erwartet werden. Diese Unterschiede werden nicht den Anregungsprozeß betreffen, der ja nicht durch die Umgebung des Atoms beeinflusst werden sollte, sondern die darauffolgenden Übergänge und Relaxationsprozesse in der Hülle.

Betrachtet man zunächst die $L_{2,3}VV$ -Augerübergänge im reinen Si und Al in Abb. 35 /Smi1/, so fallen zwei Besonderheiten auf: Im Gegensatz zu den in Kap.1 gezeigten Spektren von Gasen und im Gegensatz zum oben diskutierten Verhalten der KLL-Übergänge treten innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderungen am $L_{2,3}VV$ -Peak auf, wenn man von Elektronen- bzw. Protonenanregung zur Anregung mit schweren Ionen übergeht. Es erscheinen bei Verwendung der schwereren Projektile außerdem zusätzliche Peaks auf der hochenergetischen Seite des Hauptüberganges, die in Abb. 35 mit $L'VV$ und $L''VV$ bezeichnet werden. Beide wurden von uns in /Smi1/ ausführlich diskutiert und sollen daher hier in abgekürzter Form behandelt werden. Die Ergebnisse in 3.2 legen die Deutung der $L'VV$ - und $L''VV$ -Peaks als Hypersatellitenlinien nahe, d.h. als Übergänge, bei denen die $L_{2,3}$ -Schale im Anfangszustand doppelt bzw. dreifach ionisiert ist. Allerdings muß hier bedacht werden, daß bei der gleichen Energie auch Plasmonengewinnlinien auftreten können. Diese entstehen, wenn ein $L_{2,3}VV$ -Augerelektron ein oder zwei Plasmonen absorbiert und daher eine um $n \cdot \hbar \omega_p$ höhere Energie erhält (ω_p ist die Plasmonenfrequenz). Tatsächlich stimmen die Plasmonenenergien in Si bzw. Al (17eV bzw. 15,5eV /Jen1/, /vAt1/) mit den gemessenen Verschiebungen der Zusatzpeaks (15,4 eV in Si bzw. 15,2eV in Al) gut überein. Trotzdem konnte gezeigt werden, daß die Deutung als Hypersatellitenlinien die wahrscheinlichere ist. Dazu wurde zum einen die Energie von Hypersatelliten nach dem Modell von /Slal/ bzw. mit einem Hartree-Fock Programm (bei Prof. W. Mehlhorn, Universität Freiburg) berechnet und zum anderen wurden die relativen Intensitäten derartiger Übergänge im

statistischen Modell der Mehrfachionisation bestimmt /Smi2/. In beiden Fällen ergab sich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Als weiteres Argument kann angeführt werden, daß die Absorbtion von zwei Plasmonen zur Erzeugung einer $L^{**}VV$ -Linie sehr unwahrscheinlich ist. Außerdem wurde als ein Hinweis auf die Mehrfachionisation gedeutet, daß bei Elektronenanregung die Intensität der nur schwach ausgeprägten $L^{*}VV$ -Linie mit der Primärenergie variiert /Lof1/. Schließlich zeigen weitere Messungen an Mg /Sae1/ das gleiche Verhalten wie bei Al und Si, wobei in Mg die Plasmonenenergie wesentlich von der experimentellen Verschiebung der Zusatzlinie verschieden ist (Plasmonenenergie in Mg: 10,7eV, Verschiebung der $L^{*}VV$ -Peaks: 14eV), so daß die Deutung als Plasmonengewinnpeaks nicht möglich ist. Abb. 36 zeigt dazu das Augerspektrum von Mg in differenzierter Form, um die auftretenden Peaks deutlicher hervortreten zu lassen. Man erkennt auch, daß genau zwei zusätzliche Peaks ($L^{*}VV$ und $L^{**}VV$) erscheinen, d.h. eine vierfache Ionisation der L-Schale bei der verwendeten Energie praktisch nicht auftritt. Eine dritte Hypersatellitenlinie konnte auch für alle anderen verwendeten Projektile und Projektilenergien nicht festgestellt werden.

Die zweite Besonderheit in Abb.35, nämlich das Fehlen von Satellitenlinien des $L_{2,3}VV$ -Überganges bei Schwerionen-anregung, ist besonders auffällig, wenn man etwa zum Vergleich Abb. 4 betrachtet. Dort ist das Spektrum von gasförmigem Ar gezeigt. Dieses wird durch die Satellitenlinien vollständig verändert, und zwar ergibt sich eine starke Verbreiterung zu niedrigen Energien bei Schwerionenbeschuß. Aus Abb. 35 dagegen läßt sich kein Hinweis auf ein derartiges Verhalten entnehmen, obwohl die schweren Ionen beim Stoß mit dem Si-Atom neben der L-Schale sicherlich auch die M-Schale ionisieren. Daher müssen die Löcher in der M-Schale wieder aufgefüllt werden, bevor der Augerübergang stattfindet. Andernfalls würden sie sich im Spektrum als Satelliten bemerkbar machen und die Peakform verändern. Ein solcher Auffüllprozeß ist möglich, wenn man bedenkt, daß die "M-Schale" im festen Silizium ja zum Valenzband wird. Ein durch den Stoß mit dem Ion erzeugtes Loch in der "M-Schale" entspricht dann einer zunächst lokalen Änderung in der Ladungsdichte der Valenzelektronen. Derartige Störungen erzeugen Plasmaschwingungen im System

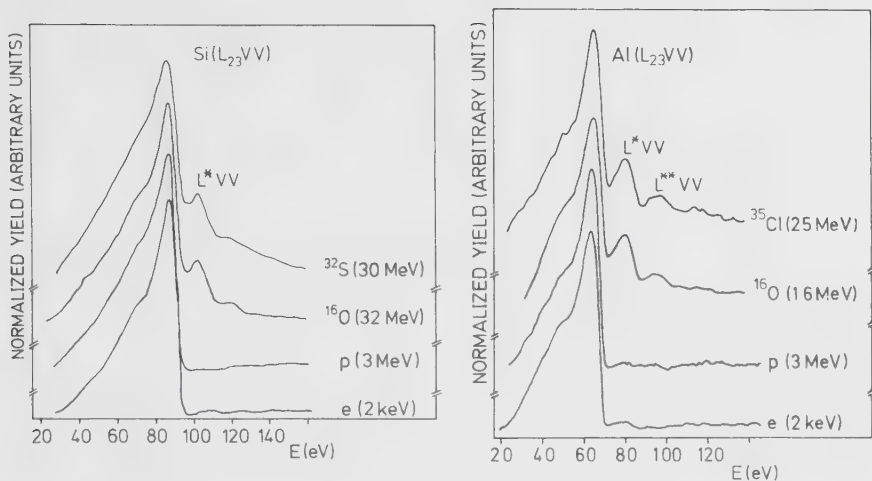


Abb. 35 Die $L_{23}VV$ -Übergänge im Si und Al nach Anregung mit verschiedenen Projektilen /Smi1/

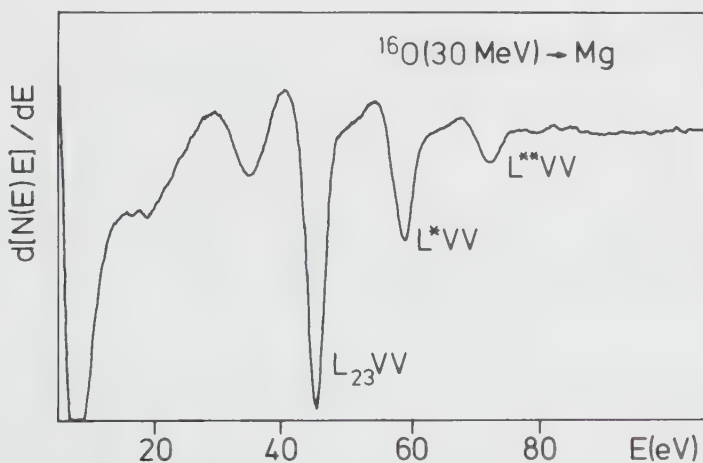


Abb. 36 Differenziertes Augerspektrum von Mg bei Anregung mit Sauerstoffionen /Sae1/

der quasifreien Elektronen. Ein Maß für die Lebensdauer eines derartigen Loches ist dann die Lebensdauer der Plasmonen, die im Si etwa $4 \cdot 10^{-17}$ s beträgt /Kau2/. Vergleicht man diese Zeit mit der typischen Lebensdauer eines L-Loches für Elemente aus der dritten Zeile des periodischen Systems ($4 \cdot 10^{-15}$ s für Ar /Mel1/ und $1,6 \cdot 10^{-14}$ für Al /Cit1/), so erkennt man, daß alle im Stoß erzeugten Löcher in der "M-Schale" wieder relaxiert sind, bevor der Augerübergang stattfindet.

Das eben besprochene Verhalten der $L_{2,3}VV$ Übergänge in Si, Al und Mg zeigt deutlich Relaxationsprozesse der beim Ion-Atom Stoß erzeugten Lochkonfiguration, die typisch sind für im Festkörper eingebettete Atome. Es stellt sich die Frage, ob es Stoßsysteme gibt, bei denen die Übergänge der Form CVV (C ist irgendeine innere Schale) durch das Auftreten von Satellitenlinien verändert werden, im Gegensatz zu den Ergebnissen am Si- $L_{2,3}VV$ -Übergang. Aus diesem Grund wurden die Augerspektren der kovalenten Siliziumverbindungen SiO_2 und Si_3N_4 gemessen, da diese Verbindungen als Isolatoren ein tiefer liegendes und schmäleres Valenzband haben. Die Valenzelektronen sind stärker in der Umgebung der Atome lokalisiert, so daß diese Substanzen ein Verhalten ähnlich dem eines freien Moleküls zeigen (natürlich nur im Bezug auf die Spektroskopie). In Abb. 37 sind noch einmal Übersichtsspektren dieser Verbindungen bei Anregung mit Protonen gezeigt. Man erkennt die Augerpeaks von Si, O und N und die Verunreinigungen der Si_3N_4 -Proben. Vergleicht man die hochenergetischen Kanten der O- oder N-Peaks mit denjenigen des Si-KLL-Peaks, dann fällt noch einmal die Verschlechterung der Auflösung mit zunehmender Energie der Augerelektronen auf. In Abb. 38 sind dann die $L_{2,3}VV$ -Übergänge des Siliziums bei Anregung mit leichten und schweren Projektilen gezeigt. Das Spektrum des SiO_2 bei Elektronen- und Protonenanregung zeigt drei charakteristische Strukturen (I), (II) und (III). Dabei ist die Schulter bei (III) aufgrund der Energie dem $L_{2,3}VV$ -Übergang im reinen Silizium zuzuordnen. Da, wie in 2.2 beschrieben, die Probe aus einer etwa $13\text{\AA}$ dicken Oxidschicht auf Silizium besteht, kommt (III) also von Augerelektronen, die von der Unterlage emittiert werden und die dünne Schicht noch durchdringen können. Die Peaks bei (I) und (II) dagegen entsprechen Übergängen im oxidierten Silizium aus der dünnen Schicht. Sie

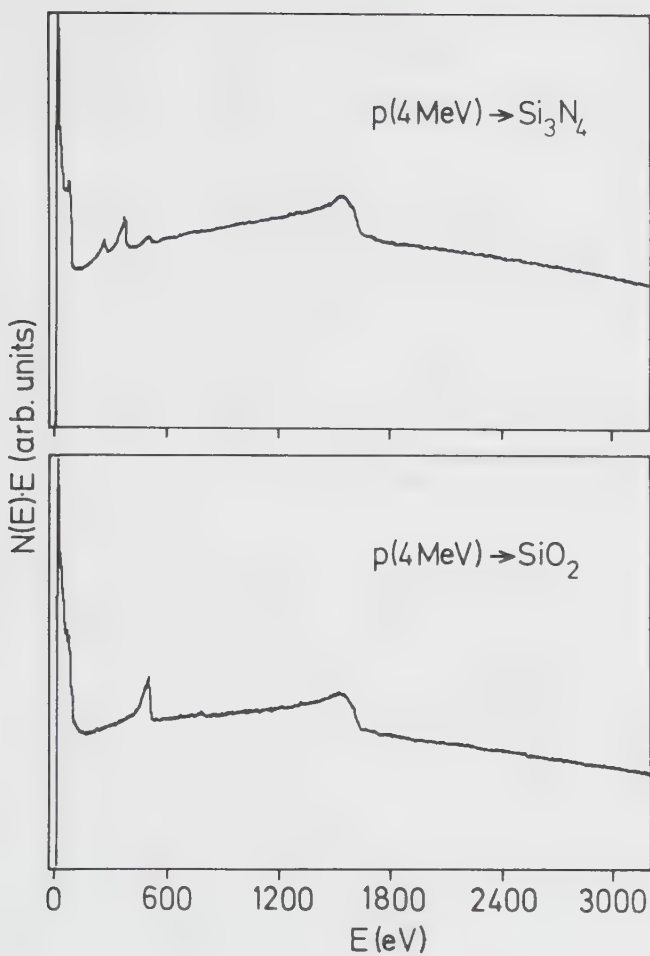


Abb. 37 Protonenangeregte Sekundärelektronenspektren von SiO_2 und Si_3N_4 (verunreinigt). Die Proben bestanden aus etwa $13\text{\AA}$ dicken Schichten dieser Verbindungen auf einer Si-Unterlage

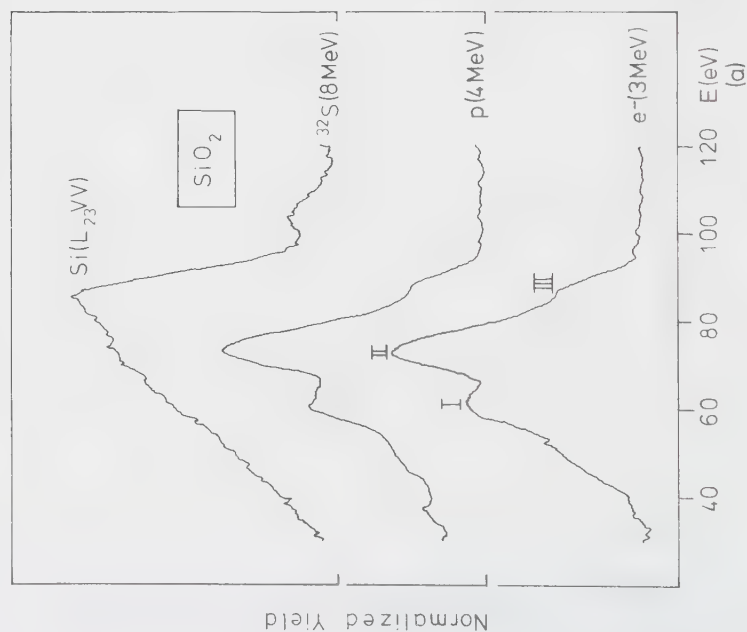


Abb. 38 Die $L_{23}VV$ -Übergänge von Si bei Anregung mit verschiedenen Projektilen in zwei Verbindungen
 (a) Spektren von SiO_2
 (b) Spektren von Si_3N_4

können entweder mit Hilfe der geänderten Zustandsdichte des Valenzbandes (gemäß Abb. 13) interpretiert werden oder in einem Molekülmodell unter Einbeziehung von Kreuzübergängen zwischen den Silizium- und den Sauerstofforbitalen /Sci 1/. So konnte (I) als $L_{23}(\text{Si})L_{1}(0)M_{23}(\text{Si})$ -Übergang (67eV - 4eV) und (II) als $L_{23}(\text{Si})M_{23}(\text{Si})M_{23}(\text{Si})$ -Übergang (80eV - 4eV) gedeutet werden, wobei in Klammern angegeben ist, welches Atomorbital den Hauptanteil zum jeweiligen Molekülniveau liefert.

Vergleicht man nun damit das schwerionenangeregte Spektrum in Abb. 38, so erkennt man eine wesentliche Veränderung der Linienform; und zwar sieht das Spektrum dem des reinen Siliziums sehr ähnlich (siehe Abb. 35). Auch eine Hypersatellitenlinie ist zu erkennen, nur daß die Intensität im Vergleich zum Untergrund wesentlich verringert ist, was in Abb. 38(a) am größeren Rauschen zu erkennen ist. Es stellt sich nun die Frage, ob es sich bei diesem Effekt um einen Artefakt der Messung handelt oder ob wirklich ein Einfluß der veränderten chemischen Umgebung des Siliziumatoms vorliegt.

Es besteht die Möglichkeit, daß das Siliziumoxid durch den Beschuß mit Ionen chemisch verändert wird, so wie es z.B. bei Elektronenbestrahlung festgestellt wurde. Dies kann jedoch als Ursache für die beobachtete Veränderung am Spektrum ausgeschlossen werden, da an der gleichen Probe abwechselnd mit Ionen bzw. Elektronenanregung gemessen wurde und dabei keine Zersetzung des Oxids beobachtet werden konnte. Als weitere Ursache käme eine unterschiedliche Tiefenabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit der L-Schale für die verschiedenen Projektile in Frage, d.h. die schweren Ionen müßten die tiefer liegenden Schichten, in denen reines Silizium vorliegt, stärker ionisieren als den oberflächennahen Bereich. Ein derartiges Verhalten ist jedoch höchst unwahrscheinlich, da ja gerade die Ionen aufgrund ihrer hohen Reichweite eine homogene Anregung im Bereich der Entkommtiefe erzielen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die bei Schwerionenangeregung veränderte Linienform durch die elektronische Struktur des Oxids hervorgerufen wird. Nimmt man aufgrund des experimentellen Befundes an, daß bei Schwerionenangeregung die $L_{23}VV$ -Übergänge im Oxid unterdrückt werden, dann taucht nur noch der Übergang im da-

runterliegenden reinen Silizium auf, und zwar mit vergleichsweise geringer Intensität aufgrund der kleinen Elektronenentkommtiefe. Eine Unterdrückung der $\text{SiO}_2\text{-L}_{23}\text{VV}$ -Übergänge kann nun nicht durch einen anderen Anregungsquerschnitt für die L_{23} -Schale hervorgerufen werden; dieser ist im reinen Silizium und im Siliziumoxid praktisch gleich, da die Bindungsenergien der L_{23} -Schalen in beiden Fällen etwa gleich groß sind. Somit müssen die nach dem Stoß, aber vor dem Augerübergang auftretenden bzw. nicht auftretenden Relaxationsprozesse für die "Unterdrückung" verantwortlich gemacht werden. Es liegt die Vermutung nahe, daß die beim Stoß im Valenzband des Oxids erzeugten Löcher nicht wieder aufgefüllt werden wie im Falle des reinen Siliziums, sondern zum Zeitpunkt des Augerübergangs noch vorhanden sind und dann zur Ausbildung von Satellitenlinien führen. Dadurch wurden die L_{23}VV -Linien stark verbreitert und zu niedrigeren Energien verschoben, so daß sie im Spektrum fast nicht mehr zu erkennen sind. Übrig bleibt ein auf der niederenergetischen Seite etwas verbreiteter $\text{Si-L}_{23}\text{VV}$ Übergang, genau wie man ihn in Abb. 38(a) beobachtet. Ein Indiz für das Verbreitern der linken Flanke des Peaks im schwerioneninduzierten Spektrum ist auch die im Vergleich zu Abb. 35 fehlende Plasmonenverlustlinie. Wie man in Abb. 38 erkennt, zeigt das Siliziumnitrid das gleiche Verhalten. Auch hier scheinen bei Schwerionenbeschuß die Übergänge im Nitrid zu fehlen. Nur ist hier der Effekt nicht so deutlich zu erkennen, da die Nitridpeaks zu (I) und (II) näher am Übergang der reinen Siliziums (III) liegen. Die Verbreiterung des schwerionenangeregten Übergangs auf der niederenergetischen Seite ist jedoch deutlich zu erkennen; ihre quantitative Erfassung ist leider nicht sinnvoll, da sich die Peaks nur wenig vom Untergrund abheben und daher die auftretenden Fehler zu groß sind.

Man kann somit sagen, daß sich festes Siliziumoxid und -nitrid bezüglich der Augeremission atom- bzw. molekülähnlich verhält, was sich, wie bei den in 1. besprochenen Beispielen, im Auftreten von Satellitenlinien äußert. Beim reinen Silizium dagegen dominiert der Festkörpereffekt, der zu einer schnellen Relaxation von Lochzuständen im Valenzband führt. Die Spektren von dickeren Oxid- bzw. Nitridschichten zur Bestätigung dieser Aussagen konnten nicht gemessen werden, da diese aus apparativen Gründen nicht

hergestellt werden konnten. Es ist jedoch zu vermuten, daß dann aufgrund des fehlenden "Referenzpeaks" der Siliziumunterlage der Effekt auch nicht so deutlich zu erkennen ist. Außerdem laden sich dicke Isolatorschichten beim Beschuß mit Ionen oder Elektronen auf. Die Spektren verschieben sich dann energetisch und ändern ihre Form, so daß deren Interpretation schwierig wird.

3.4 Die CVV-Augerübergänge in Cu, Ni und den Legierungen mit Mg bzw. Si

Neben den beiden kovalenten Verbindungen des Siliziums wurden auch die 3d-Metalle Cu und Ni und die Legierungen Mg_2Cu und $NiSi_2$ im Hinblick auf das Auftauchen von Satellitenlinien untersucht. Es sei jedoch vorweggenommen, daß hier keine so klaren Effekte auftreten wie in 3.3. Die $M_{2,3}VV$ -Augerspektren von Cu und Ni sind in Abb. 39 gezeigt. Es stellt sich zunächst die Frage, ob bei diesen Metallen ein anderes Verhalten der ionenangeregten Spektren erwartet werden kann als bei den sp-Band-Elementen Mg, Al und Si. Dabei muß bedacht werden, daß zwar die $M_{2,3}VV$ -Augerpeaks von Cu und Ni im gleichen Energiebereich auftreten wie die oben diskutierten $L_{2,3}VV$ -übergänge, da die Bindungsenergien der $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Schalen etwa übereinstimmen, daß jedoch die Linienformen der CVV-übergänge für die 3d-Elemente anders interpretiert werden als für die 3sp-Elemente. Wie bereits erwähnt, läßt sich für die letzteren die Linienform sehr gut mit einer Selbstfaltung der partiellen s- bzw. p-artigen Zustandsdichten unter Berücksichtigung unterschiedlicher Übergangswahrscheinlichkeiten erklären. Die Linienform des Cu- $M_{2,3}VV$ -Übergangs dagegen kann nur verstanden werden, wenn man einen großen "atomähnlichen" Beitrag mit hinzunimmt [Madel]. Damit ist gemeint, daß die Linie teilweise so aussieht, als ob sie von einem freien Cu-Atom emittiert würde. Dieses atomähnliche Verhalten wurde mit einer starken effektiven Coulombwechselwirkung der beiden Löcher im Endzustand des Übergangs interpretiert [Saw1], [Cin1]. Ist diese Wechselwirkungsenergie (im wesentlichen mit dem Term $F(XY, j)$ in (106) identisch) nämlich größer als die doppelte Breite des Valenzbandes, was bei Cu und Ni aufgrund der schmalen d-Bänder erfüllt ist, dann bleiben die beiden Löcher nach dem Übergang für genügend lange Zeit am Ort des Atoms lokalisiert. Es ergibt sich eine Übergangsenergie und eine Energieverteilung der Augerelektronen ähnlich wie im freien Atom. Wenn man nun annimmt, daß sich dieses Verhalten auch bei der im Schwerionenstoß in der äußersten Schale hervorgerufenen Mehrfachionisation zeigt, so müßten diese Löcher lange genug am Atom lokalisiert bleiben und beim Augerübergang dann zu Satellitenlinien führen. Ein weiteres Argument für eine fehlende schnelle Relaxation von Mehrlochzuständen im Valenzband

von Cu und Ni ist die geringere Anregungswahrscheinlichkeit für Plasmonen in diesen Elementen. Diese zeigt sich z.B. bei Beschuß von Cu oder Ni mit monoenergetischen Elektronen am Peak der elastisch reflektierten Elektronen, der nur sehr schwach ausgeprägte Plasmonenverlustlinien zeigt.

Betrachtet man nun die schwerionenangeregten Spektren von Abb. 39 im Hinblick auf möglicherweise vorhandene Satellitenlinien, so erkennt man eine leichte Verbreiterung der Spitze der $M_{2,3}VV$ -Übergänge, insbesondere beim Ni. Der Effekt ist jedoch nicht so überzeugend wie beim SiO_2 und Si_3N_4 . Außerdem fällt auf, daß auf der rechten Flanke der Peaks keine Hypersatellitenlinien zu erkennen sind, auch nicht wenn man das Spektrum in differenzierter Form aufzeichnet. Diese Beobachtung kann zur Zeit noch nicht gedeutet werden; eine möglich Erklärung wäre eine stark reduzierte Wahrscheinlichkeit für die zwei- und dreifache Ionisation der $M_{2,3}$ -Schale, was nur mit einer starken Abweichung vom statistischen Modell, das sich ja für die $L_{2,3}$ -Schale im Si noch bewährt hat, zu erklären wäre. Weiterhin muß noch bemerkt werden, daß der $M_{2,3}VV$ -Übergang, der im elektronenangeregten Spektrum von Cu noch zu erkennen ist, bei Schwerionenbeschuß fehlt; dies ist vermutlich nur auf das größere Rauschen in den entsprechenden Spektren zurückzuführen.

Nachdem also die Ausbildung von Satellitenlinien in Cu- und Ni nicht so deutlich wie erwartet ausfiel, wurde versucht, diese in den Legierungen Mg_2Cu und $NiSi_2$ nachzuweisen. Dem lag die Idee zugrunde, daß in diesen Substanzen jeweils ein Element aus der dritten Zeile des periodischen Systems beigemischt ist, das als "Referenz" dienen kann; dessen Augerpeaks verändern sich nämlich nicht durch die Bildung von Satelliten, wenn man Schwerionen zur Anregung verwendet. Diese Vorstellung ist natürlich zu einfach, da es sich dabei um Metalle handelt und daher die Valenz- bzw. Leitungselektronen nicht stark genug am jeweiligen Atom lokalisiert sind, um die Verhältnisse bei den reinen Elementen auf Verbindungen übertragen zu können. Dennoch scheinen die in Abb. 40 gezeigten Ergebnisse die Vermutung zu bestätigen, wie man besonders beim $NiSi_2$ erkennt. Hier nimmt die Intensität des Ni- $M_{2,3}VV$ -Peaks im Vergleich zum Si- $L_{2,3}VV$ -Peak bei Schwerionen Anregung

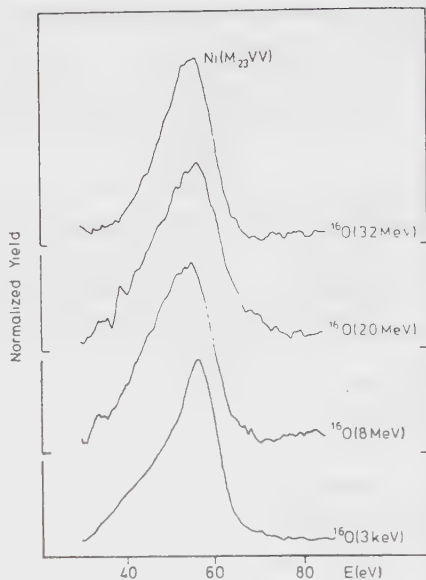
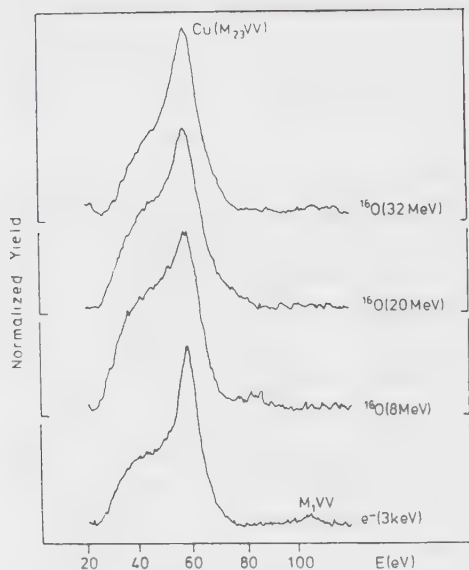


Abb. 39 Die $M_{23}VV$ -Übergänge von Cu und Ni bei Anregung mit verschiedenen Projektilen

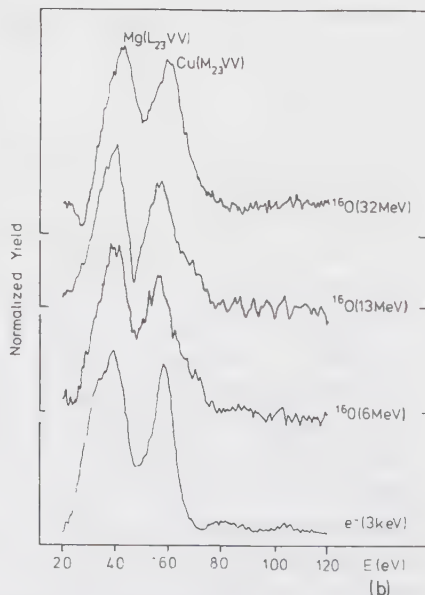
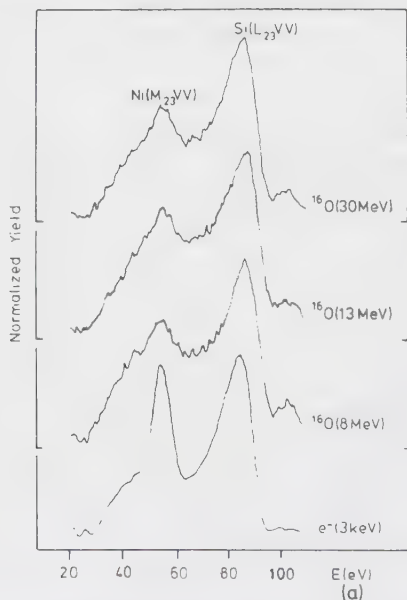


Abb. 40 Die Augerspektren von Ni_2Si (a) und Mg_2Cu (b) bei Beschuß mit Elektronen und Sauerstoffionen. Man erkennt die $L_{23}VV$ -Übergänge der 3sp-Elemente Mg und Si sowie die $M_{23}VV$ -Übergänge der 3d-Elemente Ni und Cu.

deutlich ab, auch scheint der Ni-Peak dabei breiter zu werden. Ähnliches läßt sich am MgCu₂ beobachten: auch hier steigt die relative Intensität des Augerpeaks des sp-Band Metalls in den sauerstoffinduzierten Spektren an. Leider sind quantitativere Aussagen über die Intensitäten in Abhängigkeit vom Projektil und von der Projektilenergie nicht möglich, da die Peaks zu stark überlappen und dadurch die Korrektur der Verlustelektronen erschwert wird. Es scheinen jedoch innerhalb der in Abb. 40 gezeigten Energiebereiche der Sauerstoffionen keine wesentlichen Veränderungen der Intensitätsverhältnisse auftreten.

4. Theorie

Zur Interpretation der Ergebnisse der Ioneninduzierten Augerelektronenspektroskopie (IAES) müssen verschiedene theoretische Überlegungen herangezogen werden. Der Anregungsprozeß wird durch die Theorie des Ion-Atom Stoßes beschrieben, der nachfolgende Übergang durch die Theorie der Röntgen- bzw. Augeremission. Beide Theorien benötigen Aussagen über die Bindungsenergien und die Wellenfunktionen der Elektronen im Atom. Sitzt das betrachtete Atom im Festkörper, so wird zusätzlich Information über die Zustandsdichte der bindenden Elektronen benötigt, etwa bei der Berechnung der Augerlinientform. Außerdem muß die Ausbildung von Stoßkaskaden bei der Wechselwirkung des Ions mit den Kernen der Atome im Festkörper und insbesondere der Sputterprozeß berücksichtigt werden. Schließlich ist die direkte Wechselwirkung des Ions mit den Elektronen im Valenz- bzw. Leitungsband wichtig. Diese führt einerseits zu einer Änderung der Ladung des Ions und andererseits zur Ausbildung von Plasmawellen im "Elektronensee" (kollektive Anregungen).

Wie oben bereits erwähnt, ist bei den für diese Arbeit verwendeten Projektilenergien die Ausbildung von Stoßkaskaden ohne Einfluß auf die Augerspektren. Auch die primäre Ladung des Ions scheint nicht von Bedeutung zu sein, da sich bereits kurz nach dem Eintritt in den Festkörper eine Gleichgewichtsladung einstellt. Daher wird im folgenden nur eine kurze Zusammenfassung der Theorien der Anregung beim Ion-Atom Stoß und des Auger-Überganges gegeben.

4.1 Anregung der Elektronenhüllen beim Ion-Atom Stoß

Damit in einem Atom ein Auger- oder Röntgenübergang stattfinden kann, muß dieses in einen angeregten Zustand gebracht werden, und zwar dergestalt, daß sich ein "Loch" in einer "inneren" Schale befindet (siehe unten). Betrachtet man den Stoß zwischen einem Ion und einem Atom im Grundzustand, so kann dies z.B. dadurch geschehen, daß ein Elektron aufgrund der Coulombwechselwirkung mit dem Projektil in eine äußere, unbesetzte Schale oder in einen ungebundenen Zustand übergeht. Dieser Prozeß, den man Coulombanregung oder -ionisation nennt, soll am allereinfachsten Stoßsystem näher betrachtet werden. Denn schon damit können die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten gut verstanden und die immer wieder verwendeten Skalierungsgesetze abgeleitet werden. Alle Rechnungen an realen und damit komplizierten Systemen liefern natürlich quantitative Ergebnisse, sind jedoch meist nur auf Einzelfälle anwendbar, so daß die Grundgedanken etwas verloren gehen.

4.1.1 Coulombanregung

Die Wechselwirkung zwischen einem H-ähnlichen Atom (Kern der Ladung Z_2 und ein Elektron der Masse m) und einem schwereren Projektil mit der Masse $M_1 \gg m$ (Ladung Z_1 , keine Hüllenelektronen) kann mit verschiedenen Näherungsmethoden beschrieben werden. Bei der semiklassischen Näherung (SCA = semiclassical approximation) /Han1/ wird das Projektil als klassisches Teilchen betrachtet, das sich auf einer Bahn $R(t)$ bewegt und nur das Elektron im Targetatom wird quantenmechanisch behandelt. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da für Ionen ($M_1 \gg m_p \gg m_e$) im Energiebereich keV bis MeV die de-Broglie-Wellenlänge in der Größenordnung des Kerndurchmessers liegt und wesentlich kleiner als der K-Schalen Radius ist. In der SCA berechnet man dann die Übergangsamplitude a_{fi} für das Elektron von einem Anfangszustand φ_i in einen Endzustand φ_f , der auch im Kontinuum liegen kann, unter dem Einfluß der zeitabhängigen Coulombwechselwirkung V mit dem Projektil /Daw1, S.386/:

$$a_{nn} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle m | V(t) | n \rangle \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t\right) dt \quad (27)$$

Dabei gilt für V ($\underline{r}$ = Ortsvektor des Elektrons):

$$V(t) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{|\underline{R}(t) - \underline{r}|} =: -\frac{C}{|\underline{R}(t) - \underline{r}|} \quad (28)$$

und φ_n bzw. φ_m sind orthonormierte Eigenzustände zum Hamiltonoperator H_A für das ungestörte Targetatom:

$$H_A \varphi_{n,m} = E_{n,m} \varphi_{n,m} \quad (29)$$

Der Ausdruck in (27) kann umgeschrieben werden, wenn man das Fourierintegral von V über einer Variablen $\underline{q}$ einsetzt und die Integration über $\underline{q}$ mit der über t vertauscht. Mit

$$\frac{1}{|\underline{R} - \underline{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{\exp(i\underline{q} \cdot (\underline{R} - \underline{r}))}{q^2} d^3 \underline{q} \quad (30)$$

folgt dann (zu den weiteren Ableitungen siehe auch /Mad1/):

$$a_{nn} = \frac{iC}{2\hbar\pi^2} \int I(\omega, \underline{q}) \frac{F_{nn}(\underline{q})}{q^2} d^3 \underline{q} \quad (31)$$

Dabei wird der sog. atomare Formfaktor F eingeführt:

$$F_{nn}(\underline{q}) := \langle m | \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) | n \rangle \quad (32)$$

Und die Zeitintegration in I zusammengefaßt:

$$I(\omega, \underline{q}) := \int \exp(i(\omega t - \underline{q} \cdot \underline{R})) dt \quad (33)$$

$$\omega := (E_n - E_m)/\hbar \quad (34)$$

In (31) wird $\hbar \underline{q}$ als Impulsübertrag auf das Elektron beim Übergang $\varphi_n \rightarrow \varphi_m$ gedeutet /Mad1/ und ω entspricht der dabei übertragenen Energie. Zur weiteren Auswertung von (31) müssen Annahmen über $\underline{R}(t)$ gemacht werden. Im einfachsten Fall wird dabei eine Gerade als Bahn angenommen, wobei dies sicher gut erfüllt ist solange das Projektil dem Targetkern nicht zu nahe kommt. Dann kann näm-

lich die Ablenkung durch den als ruhend angenommenen und durch das Elektron abgeschirmten Targetkern vernachlässigt werden:

$$\underline{R}(t) = \underline{b} + \underline{v}_1 t \quad \text{mit } \underline{b}_\perp \perp \underline{v}_1 \quad (35)$$

Die Projektilgeschwindigkeit $\underline{v}_1$ ist dabei fest vorgegeben und die Bahn wird dann nur noch durch den Stoßparameter b festgelegt. Das Koordinatensystem kann dann so gewählt werden, daß gilt:

$$\underline{R}(t) = (b_x, b_y, v_1 t) \quad \text{mit } b = \sqrt{b_x^2 + b_y^2} \quad (36)$$

Damit erhält man für das Zeitintegral I:

$$\begin{aligned} I(\omega, \underline{q}) &= \int \exp(i(\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_1)t) dt \cdot \exp(-i \underline{q} \cdot \underline{b}) \\ &= 2\pi \exp(-i \underline{q} \cdot \underline{b}) \cdot \delta(\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_1) \end{aligned} \quad (37)$$

Durch die δ -Funktion wird die $\underline{q}$ -Integration in (31) eingeschränkt, und zwar ist die z-Komponente des Impulsübertrages $\underline{q}$ durch den Energieübertrag ω festgelegt:

$$\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_1 = \omega - q_z v_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad q_z = \omega / v_1 \quad (38)$$

Dieses q_z ist auch gleichzeitig der minimale Impulsübertrag:

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} = \sqrt{q_\perp^2 + (\omega / v_1)^2} \geq \omega / v_1 \quad (39)$$

Damit kann nun (31) weiter vereinfacht werden und man erhält schließlich die Übergangsamplitude in Abhängigkeit vom Stoßparameter b (Mad1/:

$$\begin{aligned} a_{nn}(b) &= \frac{i}{\hbar} \frac{2C}{v_1} \left\langle m \left| K_0(\xi \omega / v_1) \cdot \exp(i z \omega / v_1) \right| n \right\rangle \\ &\quad \text{mit } \xi = \sqrt{x^2 + (y-b)^2} \end{aligned} \quad (40)$$

Dabei ist K_0 eine sog. "modifizierte Besselfunktion" mit dem asymptotischen Verhalten (Abr1/:

$$\begin{aligned} K_0(x) &\cong -\ln(x/2) - 0,58 \quad \text{für } x \rightarrow 0 \\ K_0(x) &\cong 1,25 / (\sqrt{x} e^x) \quad \text{für } x \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (41)$$

Dieser Ausdruck kann exakt nur noch numerisch ausgewertet werden. Bei der Ionisierung wird dabei im einfachsten Fall die (1s)-Wellenfunktion eines H-ähnlichen Atoms für φ_n und eine Kontinuumswellenfunktion für φ_n eingesetzt.

Mit Hilfe der Übergangsamplitude läßt sich nun der Wirkungsquerschnitt für den Übergang $\varphi_n \rightarrow \varphi_n$ berechnen:

$$\sigma_{nn} = \int |a_{nn}(b)|^2 d^2b = 2\pi \int |a_{nn}(b)|^2 b db \quad (42)$$

Um daraus den totalen Wirkungsquerschnitt σ_n für eine Schale S zu erhalten, muß über alle möglichen Anfangszustände φ_n in S summiert und über alle Endzustände φ_n im Kontinuum integriert werden. Man erhält dann:

$$\sigma_n = \int_{E_{n,n}}^{E_{n,\infty}} d\sigma_{nn} \quad \text{mit } E_{n,n} = |E_n|, \quad E_{n,\infty} \rightarrow \infty \quad (43)$$

Dabei ist $d\sigma_{nn}$ der differentielle Wirkungsquerschnitt für einen Energieübertrag E auf ein Elektron in der Schale S mit Bindungsenergie $|E_n|$. Einen Ausdruck für diese Wirkungsquerschnitte, in dem die $\underline{q}$ -Integration noch nicht ausgeführt ist, erhält man direkt mit (31) und (37):

$$\begin{aligned} \sigma_{nn} = & \left(\frac{C}{2\hbar\pi^2} \right)^2 (2\pi)^2 \int \left| \int \frac{F_{nn}(\underline{q})}{q^2} \delta(\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_1) \right. \\ & \times \exp(-i\underline{q} \cdot \underline{b}) d^3\underline{q} \left. \right|^2 d^2\underline{b} \end{aligned} \quad (44)$$

Mit Hilfe der "Parsevalschen Gleichung" über das Betragsquadrat einer Fouriertransformierten /Brol/ folgt daraus:

$$\sigma_{nn} = \left(\frac{C}{2\hbar\pi^2} \right)^2 (2\pi)^4 \int \left| \frac{F_{nn}(\underline{q})}{q^2} \delta(\omega - \underline{q} \cdot \underline{v}_1) \right|^2 d^3\underline{q} \quad (45)$$

Die $\underline{q}_\parallel$ -Integration kann ausgeführt werden, so daß ein Integral über $\underline{q}_\perp$ verbleibt:

$$\sigma_{nn} = \left(\frac{2C}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{v_1^2} \int \frac{|F_{nn}(\underline{q})|^2}{q^4} d^2\underline{q}_\perp$$

$$\text{mit } \underline{q} = (q_{\perp}, q_{\parallel}, \omega/v_1) = (\underline{q}_{\perp}, \omega/v_1) \quad (46)$$

Nach Einführung von Polarkoordinaten ergibt sich $d^2 q_{\perp} = q_{\perp} dq_{\perp} d\phi$, wobei die $d\phi$ -Integration ausgeführt wird. Schließlich wird die Integration über $dq_{\perp}$ durch eine über dq ersetzt, woraus sich ergibt:

$$q^2 = q_{\perp}^2 + (\omega/v_1)^2 \Rightarrow q dq = q_{\perp} dq_{\perp} \quad (47)$$

und die Untergrenze des Integrals wird zu $q_{\min} = \omega/v_1$:

$$\sigma_{\text{el}} = \left(\frac{2C}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{v_1^2} \int_0^{2\pi} \int_{q_{\min}}^{\infty} \frac{|F_{\text{el}}(q)|^2}{q^2} dq d\phi \quad (48)$$

Damit läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für einen Energieübertrag E folgendermaßen schreiben:

$$\sigma_{\text{el}} = \left(\frac{2C}{\hbar}\right)^2 \frac{4\pi}{v_1^2} \int_{q_{\min}}^{\infty} \frac{|F_{\text{el}}(q)|^2}{q^3} dq dE \quad (49)$$

Ein Faktor 2 vor dem Integral berücksichtigt die beiden möglichen Einstellungen des Spins in jedem Zustand. $|F_{\text{el}}(q)|^2$ (ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit pro Energieintervall) enthält die Summation über Anfangs- und Endzustände und es wurde angenommen, daß diese Größe nicht mehr von der Richtung von $q_{\perp}$, d.h. nicht mehr von ϕ abhängt (Zylindersymmetrie), so daß die ϕ -Integration einen Faktor 2π ergibt. Somit lautet der endgültige Ausdruck für den Ionisierungsquerschnitt:

$$\sigma_{\text{el}} = 16\pi Z_1^2 \alpha^2 \left(\frac{c}{v_1}\right)^2 \int_{E_{\min}}^{\infty} \int_{q_{\min}}^{\infty} \frac{|F_{\text{el}}|^2}{q^2} dq dE \quad (50)$$

$$\text{mit } E_{\min} = |E_0|, \quad q_{\min} = E/\hbar v_1$$

$$c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s (Vakuumlichtgeschwindigkeit)}$$

$$\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c = 1/137 \text{ (Feinstrukturkonstante)}$$

Diese Formel wurde also im Rahmen der SCA für eine geradlinige Bahn des Projektils hergeleitet. Es zeigt sich, daß bei Verwendung der Bornschen Näherung mit ebenen Wellen (PWBA = plane wave Born approximation) exakt der gleiche Ausdruck herauskommt;

allerdings ohne den "Umweg" über die Stoßparameterabhängigkeit der Übergangsamplitude. Dieser Umweg zeigt sich jedoch als sehr nützlich, da einerseits der Stoßparameter des Projektils experimentell festgelegt werden kann (über Rutherfordstreuung des Projektils unter kleinen Vorwärtswinkeln) und somit die Ionisierungswahrscheinlichkeit abhängig von b direkt gemessen werden kann. Andererseits ist diese bei der Behandlung der Mehrfachionisation von Bedeutung (siehe weiter unten).

Die PWBA behandelt auch das Projektil quantenmechanisch und setzt für dessen Wellenfunktion vor und nach der Streuung eine ebene Welle an. Diese Vorgehensweise ist unbedingt erforderlich, wenn man die Anregung beim Elektronenstoß behandelt. Anfangs- und Endzustand des Gesamtsystems werden dann wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \sqrt{N} \exp(i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}) \varphi_0 && \text{Anfangszustand} \\ |f\rangle &= \sqrt{N} \exp(i\mathbf{K}_f \cdot \mathbf{R}) \varphi_0 && \text{Endzustand} \end{aligned} \quad (51)$$

Das sind Eigenzustände zum ungestörten Hamiltonoperator $H_0 = H_A + H_P$, der sich aus dem Operator für das freie Atom (siehe (29)) und dem für das freie Projektil zusammensetzt. Der Normierungsfaktor N kann z.B. gleich $(2\pi)^{-3}$ gesetzt werden. Dann hat man ein Teilchen pro Einheitsvolumen im $\mathbf{K}$ -Raum. Die Ortsvektoren für das Elektron bzw. Projektil sind wieder mit $\mathbf{r}$ bzw. $\mathbf{R}$ bezeichnet. Die Übergangsamplitude in erster Ordnung Störungsrechnung ergibt sich dann zu:

$$\begin{aligned} a_{fi} &= \langle f | V | i \rangle = N \int \exp(-i\mathbf{K}_f \cdot \mathbf{R}) \varphi_0^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ &\quad \times \exp(i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}) \varphi_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{R} \\ &= (2\pi)^{-3} \int \langle m | V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | n \rangle \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d^3\mathbf{R} \\ \text{mit } \mathbf{q} &= \mathbf{K}_i - \mathbf{K}_f \end{aligned} \quad (52)$$

$V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist zunächst eine Summe aus der Coulombwechselwirkung des Projektils mit dem Targetkern und mit dem Targetelektron. Man erkennt jedoch, daß die Wechselwirkung mit dem Targetkern nicht berücksichtigt zu werden braucht, da diese nur von $\mathbf{R}$ abhängt und

somit dieser Anteil von a_{fi} bei der Integration über $\underline{r}$ wegen der Orthogonalität von φ_n und φ_m verschwindet. Es gilt also:

$$V(\underline{R}, \underline{r}) = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{|\underline{R}-\underline{r}|} = - \frac{C}{|\underline{R}-\underline{r}|} \quad (53)$$

Nach Einsetzen in (52) und Ausführung der $\underline{R}$ -Integration ergibt sich (siehe Fouriertransformation des Coulombpotentials):

$$\begin{aligned} a_{fi} &= \frac{-C}{(2\pi)^3} \left\langle m \left| \int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \underline{R})}{R-r} d^3R \right| n \right\rangle \\ &= \frac{-C}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{q^2} \langle m | \exp(i\mathbf{q} \cdot \underline{r}) | n \rangle \end{aligned} \quad (54)$$

Wenn der Formfaktor F genau wie in (32) definiert wird, so erhält man schließlich:

$$a_{fi} = \frac{-C}{2\pi^2} \frac{F_{nn}(\mathbf{q})}{q^2} \quad (55)$$

Dabei ist also wegen (52) $\hbar\mathbf{q}$ der Impulsübertrag beim Stoß. Sei θ der Winkel zwischen $\underline{K}_i$ und $\underline{K}_f$; dann gilt also:

$$q^2 = K_i^2 + K_f^2 - 2K_i K_f \cos\theta \Rightarrow qd\mathbf{q} = K_i K_f \sin\theta d\theta \quad (56)$$

Damit läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt für den Übergang $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ berechnen, wenn der Wellenzahlvektor $\underline{K}_f$ des gestreuten Projektils im Raumwinkel $d\Omega$ liegt (/Daw1,S.446/):

$$d\sigma_{fi} = \left(\frac{4\pi^2 M_i}{\hbar^2} \right)^2 \frac{K_f}{K_i} |a_{fi}|^2 d\Omega \quad (57)$$

Setzt man für das Raumwinkelement $\sin\theta d\theta d\phi$ ein, wobei θ der Winkel von $\underline{K}_f$ in der Ebene senkrecht zu $\underline{K}_i$ ist, und berücksichtigt noch $\hbar\underline{K}_i = M\mathbf{v}_i$, so erhält man mit (56):

$$d\sigma_{fi} = \frac{16\pi^4}{\hbar^2} \frac{1}{v_i^2} |a_{fi}|^2 qd\mathbf{q}d\phi \quad (58)$$

Nach dem Einsetzen der Übergangsamplitude (55) folgt daraus schließlich ein Ausdruck, der mit dem Ergebnis der SCA in (48) vollkommen übereinstimmt:

$$d\sigma_{ei} = d\sigma_{ee} = \left(\frac{2C}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{v_i^2} \frac{|F_{ee}(q)|^2}{q^2} dq d\phi \quad (59)$$

Auch für den minimalen Impulsübertrag erhält man den gleichen Wert wie in der SCA, denn unter der Voraussetzung $E \ll E_i$ (E ist wieder der Energieübertrag auf das Elektron) gilt:

$$\begin{aligned} \hbar q_{min} &= \hbar(K_i - K_f) = \sqrt{2M_i E_i} - \sqrt{2M_i(E_i - E)} = \\ &= (E/v_i) (1 + (E/4E_i) + \dots) \approx E/v_i \end{aligned} \quad (60)$$

Analog kann man einen maximalen Impulsübertrag berechnen; dieser war ja in der SCA unendlich, da angenommen wurde, daß die geradlinige Bahn nicht gestört wird:

$$\hbar q_{max} \approx \sqrt{8M_i E_i} \quad (61)$$

Dieser Wert wird bei der Integration (siehe (50)) meist unendlich gesetzt.

Die SCA und die PWBA liefern somit vergleichbare Ergebnisse. Daneben existiert noch eine Theorie, die das Problem der Ionisierung im Ion-Atom Stoß (fast) klassisch behandelt. In dieser BEA (binary encounter approximation) /Gry1/, /Gar1/ werden sowohl das Projektil, als auch das Elektron als klassische Teilchen behandelt, die gemäß dem Rutherford-Wirkungsquerschnitt miteinander wechselwirken. Als charakteristische Eigenschaften des Targetelektrons werden dabei dessen Geschwindigkeitsverteilung im Atom und dessen Bindungsenergie eingesetzt. Diese beiden Größen müssen jedoch aus einer quantenmechanischen Rechnung entnommen werden. Für kleine Projektilenergien liefert die BEA einen um etwa Faktor 10 zu kleinen Wirkungsquerschnitt, da dann bevorzugt langsame Elektronen beim Stoß emittiert werden (siehe auch Abb. 41). Die langsamen Elektronen werden nämlich stark durch das Coulombfeld des zurückbleibenden Targetatomkerns beeinflusst und müssen somit auf jeden Fall durch "Coulombwellen" beschrieben werden, was in der BEA nicht möglich ist /Mad1/. Den Verlauf der Energieabhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes gibt jedoch auch die BEA gut wieder und insbesondere bei mittleren und höhe-

ren Projektilenergien liefert sie auch brauchbare quantitative Ergebnisse. Zudem liefert sie ein ähnliches Skalierungsgesetz für σ , wie die beiden quantenmechanischen Theorien.

Die Skalierungsgesetze für den Wirkungsquerschnitt ergeben sich, wenn man in (50) geeignete dimensionslose Größen für Impuls, Energie und Geschwindigkeit einführt. Dabei kann auf verschiedene Weisen vorgegangen werden. Hier wird die Methode von /Mad1/ verwendet, bei der q in Einheiten reziprok zum K-Schalradius a_K , E in Einheiten der K-Schalen Bindungsenergie $|E_K|$ und die Projektilgeschwindigkeit v_i relativ zur Geschwindigkeit eines K-Elektrons v_K gemessen wird. Die dimensionslosen Größen Q , W und η werden dann folgendermaßen definiert:

$$Q = (a_K q)^2, \quad W = E / |E_K|, \quad \eta = (v_i / v_K)^2 \quad (62)$$

Für den "Radius" und die Bindungsenergie der K-Schale gilt dabei:

$$a_K = a_0 / Z_2; \quad a_0 = \hbar / (\alpha m c) \cong 0,5 \text{ \AA} \text{ (Bohrradius)}$$

$$|E_K| = Z_2^2 R_v; \quad R_v = \alpha^2 m c^2 / 2 \cong 13,6 \text{ eV} \quad (63)$$

Der sog. Adiabasierparameter η kann mit Hilfe des Virialtheorems für das Coulombfeld umgeformt werden. Dieses besagt nämlich, daß der Erwartungswert der kinetischen Energie gleich dem Betrag der Gesamtenergie ist (/Daw1, S.166/). Man definiert daher:

$$v_K^2 = 2 \langle E_{kin} \rangle / m = 2 |E_K| / m \quad (64)$$

und erhält nun unter Berücksichtigung von (63):

$$\eta = m v_i^2 / 2 |E_K| = (v_i / Z_2 \alpha c)^2 \text{ bzw.}$$

$$\eta = m E_i / M_i Z_2^2 R_v = (40 / Z_2^2) (E_i / 1 \text{ MeV}) / (M_i / 1 \text{ amu}) \quad (65)$$

Wendet man diese Beziehung auf (50) an, wobei zunächst nur der differentielle Wirkungsquerschnitt verwendet wird, und definiert noch $|F_{\mu\mu}(Q)|^2 dW = |F_{\mu\mu}(q)|^2 dE$, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 d^2\sigma_s &= 16\pi(Z_1\alpha c/v_1)^2 |F_{ss}(Q)|^2 dE (qdq/q^4) \\
 &= 8\pi(Z_1^2/Z_2^2\eta) |F_{ss}(Q)|^2 dW (a_K^2 dQ/Q^2)
 \end{aligned} \quad (66)$$

Zur Berechnung des totalen Wirkungsquerschnittes müssen noch die Untergrenzen der beiden Integrale über Q und W umgerechnet werden, wobei n_s die Hauptquantenzahl der Schale S ist:

$$\begin{aligned}
 W_{s,1s} &= E_{s,1s}/|E_K| = |E_s/E_K| = 1/n_s^2 \\
 Q_{s,1s} &= (a_K Q_{s,1s})^2 = (a_K E/\hbar v_1)^2 = W^2/4\eta
 \end{aligned} \quad (67)$$

Daraus ergibt sich schließlich:

$$\sigma_s = 8\pi \frac{a_K^2 Z_1^2}{\eta Z_2^2} \int_{1/n_s^2}^{\infty} \int_{W^2/4\eta}^{\infty} \frac{|F_{ss}(Q)|^2}{Q^2} dQ dW \quad (68)$$

Bemerkenswert an dieser Formel, die, mit geeigneter Definition von f_s , als $\sigma_s = a_K^2 (Z_1^2/Z_2^2) f_s(\eta)$ geschrieben werden kann, ist daß f_s nicht mehr von Z_2 abhängt. Denn wenn bei der Berechnung von $F_{ss}(Q)$ die Umskalierung auf dimensionslose Größen gleich in der Schrödingergleichung für die φ_n erfolgt, so tritt Z_2 überhaupt nicht mehr auf. Damit ist $\sigma_s (Z_2/Z_1)^2$ in Einheiten des Quadrates des K-Schalenradius eine universelle Funktion des Geschwindigkeitsparameters η . Wenn also die Funktionen f_s für das Stoßsystem $p+H$ bekannt sind, dann sollten sich daraus die Coulombquerschnitte für alle anderen Stoßsysteme berechnen lassen.

Dieses Skalierungsverhalten wurde experimentell überprüft. Ein Beispiel, bei dem der K-Schalen Ionisierungsquerschnitt nach Protonenbeschuß für verschiedene Elemente aufgetragen ist, zeigt Abb. 41 /Gar2/. Neben den Meßpunkten sind mit Hilfe der BEA bzw. der PW-BA berechnete universelle Kurven im Bild eingetragen. Man erkennt daß der Verlauf der Meßpunkte durch die theoretischen Kurven gut wiedergegeben wird; allerdings muß der logarithmische Maßstab der Ordinate berücksichtigt werden, so daß die Abweichungen z.T. beträchtlich sind. Man erkennt in Abb. 41, daß der Ionisierungsquerschnitt für kleine Projektilgeschwindigkeiten stark ansteigt und in der Nähe von $\eta = 1$ ein breites Maximum erreicht. Oberhalb

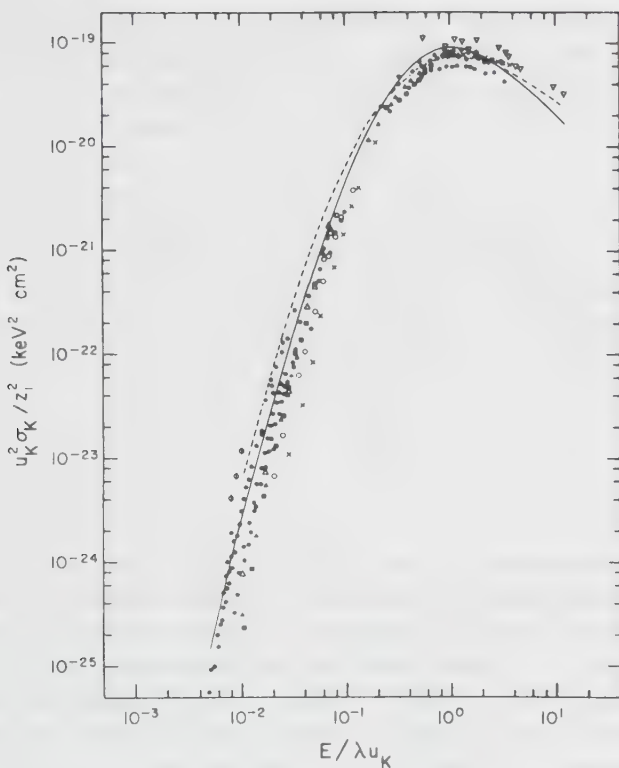


Abb. 41 K-Schalenionisierungsquerschnitt für verschiedene Elemente bei Protonenbeschuss im Vergleich mit PWBA(---) und BEA(—) Rechnungen /Gar2/. U_K ist die Bindungsenergie der K-Schale, E die Projektilenergie und λ das Verhältnis von Projektillmasse zu Elektronenmasse.

dieses Maximums nimmt f_s dann wieder monoton ab. Dieses Verhalten läßt sich qualitativ schon anhand der allgemeinen Gleichung (27) für die Übergangsamplitude erkennen. Für $\eta \ll 1$ liegt der sog. adiabatische Grenzfall vor, d.h. das Matrixelement des Wechselwirkungsoperators ändert sich zeitlich sehr langsam im Vergleich zur Exponentialfunktion, die durch die "Übergangszeit" $1/\omega$ bestimmt wird. Damit ist der Integrand in (27) im wesentlichen eine schnell oszillierende Funktion, so daß das Integral einen kleinen Wert annimmt. Im anderen Grenzfall $\eta \gg 1$ ist die Wechselwirkungszeit kurz und daher nur für große Energieüberträge ω vergleichbar mit der Übergangszeit. Somit tragen bei wachsendem η immer weniger Übergangsamplituden zum Gesamtwirkungsquerschnitt bei. Da dieser ja eine Summe über alle Beiträge mit verschiedenen Energieüberträgen ist, nimmt er bei steigendem $\eta \gg 1$ also wieder ab.

Diese Aussagen können etwas quantitativer auch aus (68) entnommen werden. Dann wird im Grenzfall $\eta \ll 1$ angenommen, daß beim Stoß mit großer Wahrscheinlichkeit nur langsame Elektronen erzeugt werden, d.h. das Atom wird gerade ionisiert und das herausgeloste Elektron erhält nur eine geringe kinetische Energie. Daher wird es durch eine auslaufende Coulombwelle mit großer Wellenlänge beschrieben und somit kann der Endzustand im Formfaktor (32) durch deren konstanten Wert an der Stelle des Targetkerns beschrieben werden. Für $\eta \gg 1$ kann dieser Endzustand durch eine Wellenfunktion für ein freies Teilchen (ebene Welle oder Kugelwelle) ausgedrückt werden, da dann nur sehr große Energieüberträge von Bedeutung sind. Somit ist in diesem Fall die Wirkung des Coulombfeldes auf das auslaufende Teilchen vernachlässigbar.

Die bisherigen Ableitungen bezogen sich auf die Ionisierung eines wasserstoffähnlichen Atoms. Von praktischem Interesse und experimentell zugänglich sind jedoch nur Atome mit mehreren Elektronen (siehe auch Abb. 41). Außerdem wurde bisher jede Beeinflussung der Bahn des Projektils durch den Targetkern vernachlässigt. Die einfachste Möglichkeit einen Ionisierungsquerschnitt für ein Mehrelektronensystem mit abgeschlossenen inneren Schalen zu erhalten, besteht in der Einführung von Abschirmzahlen. Dabei wird weiterhin die Wechselwirkung des Projektils mit nur einem Elektron berücksichtigt, dieses jedoch durch eine modifizierte H-ähn-

liche Wellenfunktion beschrieben und eine modifizierte Ionisierungsenergie eingesetzt. Dies wird durch sog. Abschirmzahlen bewerkstelligt. So zeigt sich der Einfluß der innerhalb der Schale S liegenden Elektronen nur in einer veränderten effektiven Kernladung (sog. innere Abschirmung):

$$Z_s = Z - \sigma(S) \quad (69)$$

Wobei $\sigma(S)$ die Abschirmkonstante der Schale S ist, die etwa mit der in /Slal/ angegebenen Methode berechnet werden kann. Typische Werte für σ können aus Tabelle 5 entnommen werden. In allen bisher verwendeten Formeln wird dann Z durch Z_s ersetzt. Die Wirkung der äußeren Elektronen auf die Schale S zeigt sich in einer Verringerung der Bindungs- oder Ionisierungsenergie U_s gegenüber dem H-ähnlichen Wert (sog. äußere Abschirmung):

$$U_s = \theta_s |E_s| = \theta_s Z_s^2 R / n_s^2 \quad (70)$$

Der Effekt der äußeren Abschirmung beruht auf einer Relaxation der äußeren Elektronen nach der Ionisierung der Schale S. Stellt man sich die Elektronenschalen zunächst als starr vor, so muß E_s zur Ionisierung aufgewandt werden. Nach Entfernung des Elektrons wird die Kernladung für die äußeren Schalen weniger abgeschirmt, so daß diese etwas stärker gebunden werden. Dabei wird Energie frei, die noch auf das herausgelöste Elektron übertragen wird, so daß sich effektiv eine Verringerung der aufzuwendenden Ionisierungsenergie ergibt. Der angegebene Wert für U_s wird nun bei der Berechnung von σ_s als Untergrenze der Integration über E bzw. W eingesetzt. Es ergibt sich dann ein etwas anderes Skalierungsgesetz als in(68):

$$\theta_s \sigma_s = (a_s Z_s / Z_s)^2 f_s(\eta / \theta_s^2) \quad (71)$$

das allerdings nur für kleine Projektilgeschwindigkeiten in dieser Form gültig ist.

Für die BEA ergibt sich übrigens ein etwas anderes Skalierungsgesetz, das in folgender Form geschrieben werden kann /Gry1/MGu1/

$$\sigma_s^{(BFA)} = (N_s Z_1^2 \sigma_0 / U_s^2) G(V) \quad (72)$$

Dabei ist G eine universelle Funktion, die nicht von der betrachteten Schale abhängt. Der Geschwindigkeitsparameter V wird hier mit Hilfe der Bindungsenergie U_s definiert:

$$V^2 = mE_1 / M_1 U_s \quad (73)$$

N_s ist die Zahl der Elektronen in der Schale S und σ_0 eine Konstante:

$$\sigma_0 = \pi(e^2/4\pi\epsilon_0)^2 \quad (74)$$

Diese Form bietet den Vorteil, daß nur das experimentell direkt zugängliche U_s auftaucht (siehe Abb.41). Nach Anwendung der Definitionen für θ_s , η und a_k folgt daraus:

$$\sigma_s^{(BFA)} = (a_k Z_1 / \theta_s Z_s)^2 \tilde{f}_s(\eta/\theta_s) \quad (75)$$

mit $\tilde{f}_s(\eta/\theta_s) := 4\pi N_s n_s^2 G(n_s^2 \eta / \theta_s)$, was dem Ausdruck in (71) sehr ähnlich ist.

Die mit Hilfe der PWBA berechnete Funktion f_s ist in Abb. 42 für die K- und L-Schale aufgetragen /Mad1/. Man erkennt, daß die Wahl von θ_s bzw. von W_{s1} bei der Integration von (68) für höhere Projektilgeschwindigkeiten einen deutlichen Effekt zeigt, d.h. f_s nicht mehr allein von η/θ_s^2 abhängt. Der Ionisierungsquerschnitt für die L₁-Schale zeigt einen Knick im ansteigenden Teil der Kurve. Dieser ist eine Folge des Knotens in der (2s)-Wellenfunktion und fehlt daher bei der Kurve für die L₂-Schale.

Vergleicht man nun die theoretischen Werte aus Abb. 42 mit experimentellen Daten so zeigen sich bei kleinen Projektilgeschwindigkeiten noch erhebliche Abweichungen dergestalt, daß die Theorie zu große Werte vorhersagt. Diese Abweichungen lassen sich jedoch durch Einführung von zwei weiteren Korrekturen in die PWBA bzw. SCA weitgehend beseitigen /Bas1/. Die erste dieser beiden Korrekturen berücksichtigt eine Erhöhung der Bindungsenergie des Elektrons beim langsamen Durchflug durch die Targetatomhülle

	$ 0\rangle$	$ K^{-1}\rangle$	$ K^{-2}\rangle$	$ L^{-2}\rangle$	$ K^{-1}L^{-2}\rangle$
K	0,30	0	-	0,30	0
L	4,15	3,30	2,45	3,45	2,60
M	9,85	8,85	7,85	8,15	7,15

Tab. 5 Abschirmkonstanten $\sigma(S)$ für ein Elektron in den Schalen S=K, L, M von Si bei verschiedenen Ionisationszuständen.

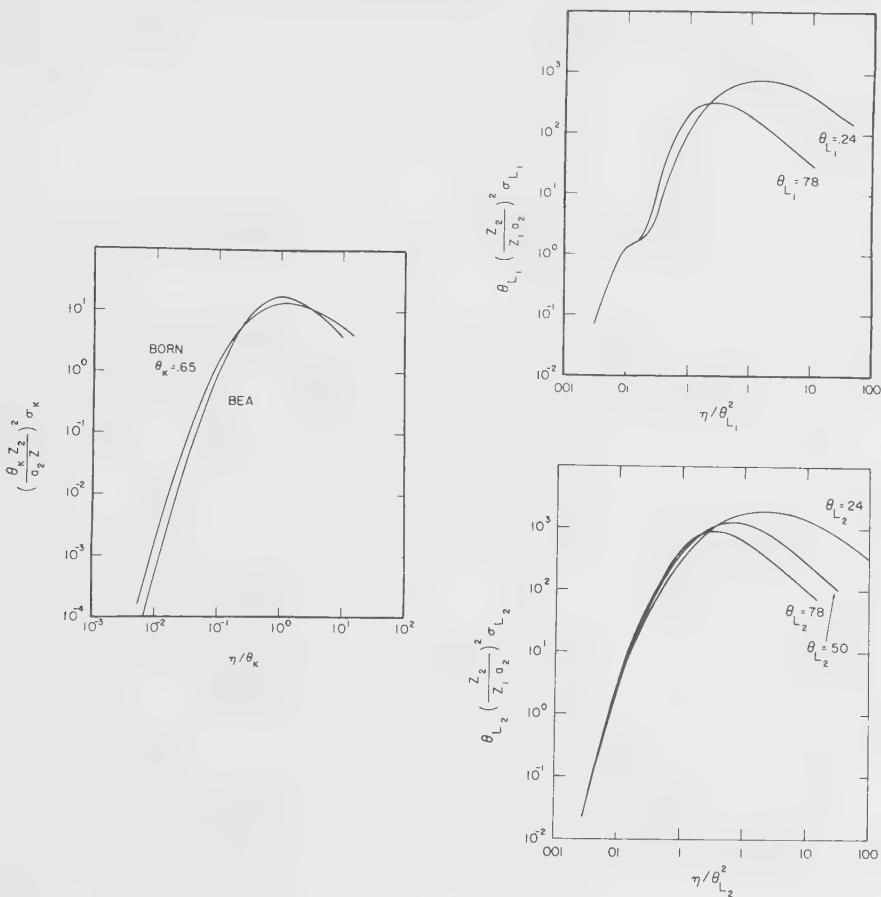


Abb. 42 Wirkungsquerschnitte für die Ionisierung der K^- , L_1^- und L_2^- -Schale in Bornscher Näherung für verschiedene Werte des Parameters θ_s der äußeren Abschirmung. Die im Bild eingetragenen Größen a_2 und Z_2 sind im Text mit a_K und Z_s bezeichnet /Mad1/.

("increased binding"). Dies wird durch einen geschwindigkeitsabhängigen Faktor ϵ vor der äußeren Abschirmkonstanten Θ_s berücksichtigt. Dieses ϵ wird 1 für große Geschwindigkeiten von M_1 und strebt gegen $1/(2Z_1/Z_s\Theta_s)$ für $\eta \rightarrow 0$. Die zweite Korrektur betrifft die Ablenkung der Projektilladung im Feld des Targetkerns ("Coulomb deflection") und wird im Rahmen der SCA durch Einführung einer Hyperbelbahn für $R(t)$ berücksichtigt; dies ergibt dann einen Faktor $9 E_{10}(\pi d U_s/v_1)$ im Wirkungsquerschnitt. Dabei ist d die Hälfte des minimalen Abstandes zwischen Projektil- und Targetkern beim zentralen Stoß; U_s/v_1 ist der zur Ionisierung der Schale S mindestens notwendige Impulsübertrag; $E_{10}(x)$ ist das "Exponentialintegral 10-ter Ordnung", mit der Eigenschaft: $0 < 9 E_{10}(x) < 1$ für alle $x > 0$.

Beide Effekte bewirken eine Verringerung des theoretischen Wirkungsquerschnittes und man erhält eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abb. 43 /Bas1/).

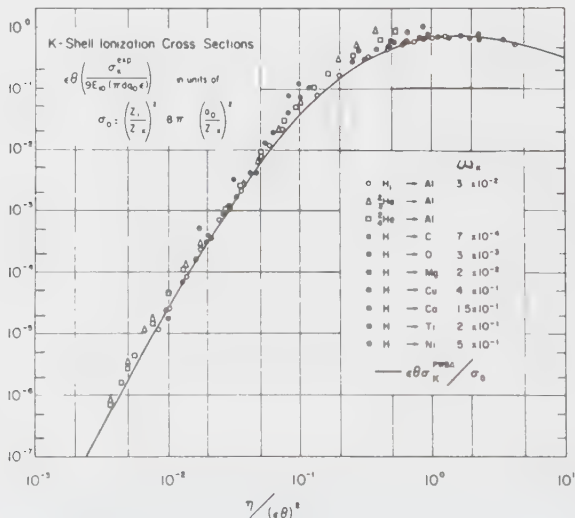


Abb. 43 Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Werten für den Ionisierungsquerschnitt in verschiedenen Elementen nach Beschuß mit Protonen und α -Teilchen.

4.1.2 Weitere Prozesse der Löchererzeugung in inneren Schalen

Die bisherigen Überlegungen zur Erzeugung eines Lochzustandes in einer inneren Schale beim Ion-Atom Stoß betrafen nur das einfachst mögliche Stoßsystem. Selbst in einem derartigen 3-Teilchen System ist die Coulombanregung jedoch nicht der einzige Prozeß, der eine Leerstelle in der Hülle des Targetatoms erzeugen kann. So müssen auch Elektroneneinfangprozesse bei der Berechnung des totalen Anregungsquerschnittes berücksichtigt werden. Bei diesen sitzt das Elektron nach dem Stoß in einem gebundenen (oder auch ungebundenen, ECC-Prozeß) Zustand bezüglich der Projektilladung. Um derartige Prozesse zu beschreiben, kann die Wellenfunktion des Elektrons nach H-ähnlichen Eigenfunktionen bezüglich des Projektil- und Targetkerns entwickelt werden /Bri1/.

Ist die Projektilgeschwindigkeit zudem noch sehr klein ($\eta \ll 1$), so erscheint es sogar sinnvoll, für die Entwicklung Moleküleigenzustände mit ruhenden Kernen bei gegebenem Abstand R zu nehmen. Eine Anregung des Elektrons im Stoß kann dann durch den sog. Promotionsmechanismus erfolgen /Fan1/, /Brt1/. Zur Veranschaulichung dieses Prozesses ist in Abb. 44 das Molekülniveaudiagramm für das System $\text{Ar}+\text{Ar}$ gezeigt. Hier sind die Bindungsenergien eines Elektrons im Feld zweier abgeschirmter Ar-Kerne in Abhängigkeit von deren Abstand r aufgetragen /Lic1/. Es liegt also eine Einelektronennäherung bei diesem Bild zugrunde und die eingetragenen MO's (Molekülorbitale) entsprechen denen im H_2^+ unter Berücksichtigung der höheren Kernladung und der Annahme, daß die Abschirmung der inneren Schalen für Orbitale gleicher Hauptquantenzahl gleich ist. Berücksichtigt man dagegen, daß die Elektronen mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl dem Kern verschieden nahe kommen, also ein unterschiedliches Potential spüren, dann wird die Entartung von MO's mit gleicher Hauptquantenzahl, gleicher Parität und gleichem Drehimpuls an den Kreuzungspunkten aufgehoben ("avoided crossings"); in Abb. 44 wird dann z.B. der Kreuzungspunkt zwischen dem $3d\sigma$ - und dem $3s\sigma$ -Orbital aufgelöst. Sind die Kerne weit voneinander entfernt, dann erhält man die Niveaus im freien Ar-Atom und im anderen Grenzfall, wenn die Kerne sehr nahe beieinander sind, die Energieniveaus im Kr. Im Zwischenbe-

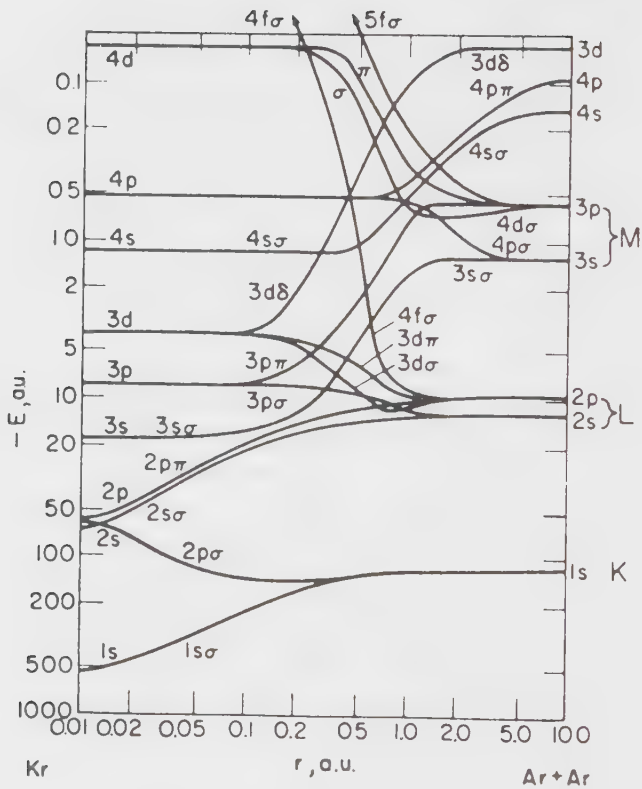


Abb. 44 Das sog. diabatische Niveauschema für das Stoßsystem $\text{Ar}+\text{Ar}$ /LiCl/

reich bilden sich Molekülzustände aus, derart, daß jedes Ar-Niveau in ein Kr-Niveau übergeht. Da es jedoch zu jedem Satz von atomaren Quantenzahlen einen Zustand im Kr und zwei im Ar gibt (es sind ja zwei Ar-Atome), muß sich für einige der Ar-Zustände die Hauptquantenzahl bei der Annäherung der Atome erhöhen (z.B. $1s(\text{Ar}) \rightarrow 1s(\text{Kr})$ und $2p(\text{Kr})$). Diese Erhöhung der Hauptquantenzahl in den Molekülorbitalen bezeichnet man als Promotionsmechanismus. Die Elektronenpromotion kann nun die Anregungswahrscheinlichkeit für innere Schalen drastisch erhöhen. So kann z.B. in Abb. 44 ein $2p$ -Elektron bei der Annäherung der beiden Ar-Atome ins $4f\sigma$ Orbital promovieren; von da kann es dann leicht in einen ungebundenen Zustand übergehen, da dieses Orbital eine wesentlich geringere Bindungsenergie hat. Eine weitere Folge der Promotion sind die vielen Kreuzungspunkte im Energiediagramm. An diesen Kreuzungspunkten kann das Elektron in ein anderes unbesetztes Orbital überwechseln, so daß es nach dem Stoß in einem atomaren Zustand mit höherer Hauptquantenzahl landet. Diese Übergänge werden durch die zeitliche Variation von R induziert. Diese Änderung geschieht zwar zeitlich adiabatisch und verursacht daher im Normalfall keinen Übergang in andere Niveaus. In der Nähe der Kreuzungspunkte sind die Niveaus jedoch entartet und daher ist dort diese Argumentation, die für nichtentartete Zustände gültig ist, nicht mehr zulässig. Die durch $R(t)$ verursachte Kopplung wird meist in eine radiale Kopplung und eine Rotationskopplung aufgespalten [Mok1]. Die anschauliche Ursache für die Radialkopplung ist die zeitliche Veränderung des intermolekularen Abstands, die Übergänge mit $\Delta\Lambda = 0$ verursacht (also etwa $3d\sigma \rightarrow 3s\sigma$ in Abb. 44), wobei Λ die Quantenzahl der Projektion des Drehimpulses auf die Verbindungsachse der beiden Kerne ist. Die Werte von Λ werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet: $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ entspricht $\Lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$. Die Rotationskopplung dagegen wird durch die Rotation der Verbindungsachse der beiden Atome verursacht und hat als Auswahlregel $\Delta\Lambda = \pm 1$ (also etwa $2p\sigma \rightarrow 2p\pi$ in Abb. 44) [Lic1].

Aus diesen qualitativen Überlegungen folgt, daß im Grenzfall kleiner Projektilgeschwindigkeiten ($\eta \ll 1$), in dem die Coulombanregung vernachlässigbar wird, die Molekülorbital(MO)-Anregung den Ionisierungsquerschnitt für innere Schalen drastisch erhöhen kann. Dies erkennt man in Abb. 45, wo der Wirkungsquerschnitt für

die Ionisierung der K-Schale in drei symmetrischen Stoßsystemen abhängig von der Primärenergie gezeigt ist /Ric1/. Die MO-Anregung zeigt bei kleinen Energien einen schwellenartigen Anstieg und liegt in diesem Bereich um Größenordnungen über der Coulomb-anregung. Zu höheren Energien nimmt dann die Wahrscheinlichkeit für den MO-Prozeß nur noch wenig zu und die Coulombanregung wird der dominierende Prozeß für die Ionisierung. Von da ab ist auch die Beschreibung des Stoßprozesses im MO-Bild nicht mehr sinnvoll, da die Wechselwirkung nicht mehr adiabatisch erfolgt.

Man erkennt an diesen Beispielen, daß der Prozeß der Innerschalenanregung im Ion-Atom Stoß selbst in einfachen Stoßsystemen schwierig zu beschreiben ist. Auch die Unterteilung in direkte Coulombanregung, Elektroneneinfang und MO-Anregung kann nicht immer eindeutig vorgenommen werden, da mit diesen Begriffen eigentlich nur Näherungsverfahren zur Berechnung des Anregungsquerschnittes beschrieben werden. Zudem wurden bisher nur Einelektronenprozesse diskutiert, wobei die restlichen Elektronen der Hüllen von Projektil und Target nur als "Zuschauer" auftraten und sich in Form von Abschirmzahlen bemerkbar machten. Die Entscheidung, welches Näherungsverfahren im vorliegenden Stoßsystem anwendbar ist, d.h. welcher der drei Anregungsmechanismen dominiert, kann eigentlich nur für den Einzelfall getroffen werden. Die entscheidenden Parameter sind dabei Projektil- und Targetkernladung Z_1 und Z_2 , die Ladung des Projektils N_e , die Geschwindigkeit des Projektils v_1 und die des Elektrons v_e in der Schale S. Außerdem kann noch der Stoßparameter b variiert werden. Es zeigt sich /Mok1/, daß das Auftreten von Coulomb- bzw. MO-Anregung im wesentlichen durch Z_1/Z_2 und $(v_1/v_e)^2$ bestimmt wird. In Abb. 46 sind grob die Bereiche eingetragen, in denen die beiden Prozesse dominierend sind. Das MO-Bild ist nur für $(v_1/v_e)^2 \ll 1$ anwendbar, da für ein kleines Geschwindigkeitsverhältnis die Adiabasiebedingung erfüllt ist. Zusätzlich muß das Stoßsystem symmetrisch oder nahezu symmetrisch sein, da sonst die Energien von Zuständen mit gleichen Hauptquantenzahlen in den getrennten Atomen schon zu unterschiedlich sind und daher die MO's nicht mehr zusammenpassen. Eine Beschreibung des Stoßvorganges mit der direkten Coulombanregung ist dagegen nur für unsymmetrische Stoßsysteme zulässig ($Z_1 \ll Z_2$), insbesondere dann, wenn das Projektil Hüllenelektronen

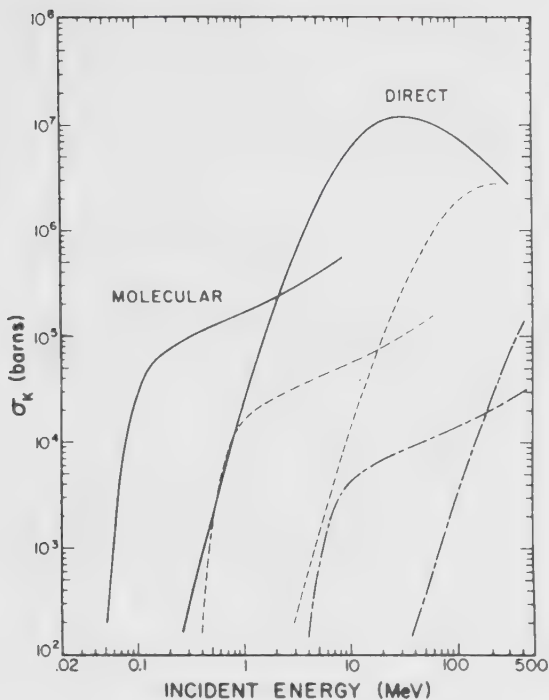


Abb. 45 Berechnete Wirkungsquerschnitte für die K-Schalenionisation in Ne+Ne (—), Ar+Ar (---) und Kr+Kr (---) in Abhängigkeit von der Projektilenergie. Der Coulombionisationsquerschnitt ist im Bild mit "direct" bezeichnet /Ric1/.

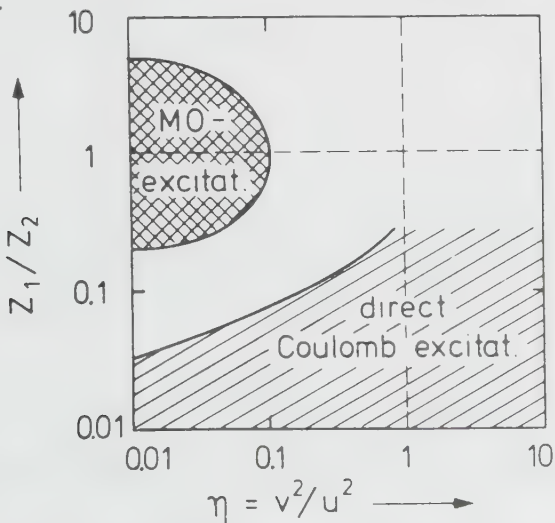


Abb. 46 Bereiche, in denen die MO- bzw. direkte Coulombanregung von Bedeutung ist /Mok1/. Die Größen v und u werden im Text mit v_1 und v_2 bezeichnet.

nen trägt. Denn bei kleinem Z_1 etwa hat die Hülle des Projektils einen großen Durchmesser, so daß einerseits wenig Überlapp mit den Elektronen im Target besteht und andererseits die inneren Schalen des Targetatoms den praktisch unabgeschirmten Projektilkern sehen. Bei höheren Geschwindigkeiten wird die Einschränkung $Z_1 \ll Z_2$ etwas gelockert; die effektive Stoßzeit wird dann kurz, so daß die Elektronenhülle des Projektils als starr betrachtet werden kann und nur eine Abschirmung von Z_1 bewirkt.

Die Einordnung der Elektroneneinfangprozesse in Abb. 46 ist nicht so leicht möglich, da hierbei auch die Gesamtladung des Projektils einen wichtigen Parameter darstellt; denn in eine vollbesetzte Schale kann kein Elektronentransfer stattfinden. Als allgemeine Regel kann daneben noch gelten, daß der Elektronentransfer in nahezu symmetrischen Systemen begünstigt ist, da die Bindungsenergien der beteiligten Schalen ungefähr übereinstimmen sollten. Bei /Lin1/ wird an einigen Beispielen die Ionisation durch K-Einfang mit der Coulombionisierung verglichen. Für das Stoßsystem $H^+ + Ne$ ($Z_1/Z_2 = 0,1$) gilt dabei, daß Coulombionisation der dominierende Prozeß ist und sich der Wirkungsquerschnitt gut durch die PWBA bzw. die SCA beschreiben läßt. Für $F^{9+} + Ti$ ($Z_1/Z_2 = 0,4$) haben beide Prozesse vergleichbare Wahrscheinlichkeit, allerdings nur, wenn man die Coulombionisierung für $N \leq 6$ mit dem Elektroneneinfang für $N = 9$ (nacktes Projektil) vergleicht. Für die theoretische Beschreibung reicht zudem die einfache SCA nicht mehr aus, sondern es müssen die Ablenkung der Projektilbahn ("Coulombdeflection"), die erhöhte Bindungsenergie der Elektronen ("increased binding") und die Polarisierung der Schalen bei Wechselwirkung mit großem Stoßparameter berücksichtigt werden. Im Stoßsystem $Si^{14+} + Ti$ ($Z_1/Z_2 = 0,64$) schließlich leistet der Elektronentransfer den überwiegenden Beitrag zur Innerschalenanregung im gesamten Energiebereich. Somit kann die Anregung durch Elektroneneinfang in Abb. 46 in den Bereich zwischen Coulomb- und MO-Anregung eingeordnet werden unter der Bedingung, daß das Projektil genügend hoch ionisiert ist.

4.1.3 Mehrfachionisation

Die bisherigen Überlegungen galten den Anregungen in der Elek-

tronenhülle, bei denen im Endzustand ein Loch in einer inneren Schale vorliegt. Messungen der Auger- und Röntgenemission (s. 1.) zeigen jedoch, daß mit steigender Projektilkernladung die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachionisation stark zunimmt. Die Ursache dafür ist im wesentlichen die Z_1^2 -Abhängigkeit im Skalierungsgesetz (71) für den Wirkungsquerschnitt. Die Behandlung der Mehrfachionisation analog zu 4.1.1 erfordert einen wesentlich höheren Aufwand, da die auftretenden Mehrlochzustände komplizierter zu beschreiben sind. Es wird daher in den meisten Fällen ein vereinfachtes Modell für die Mehrfachionisation verwendet, das mit der stoßparameterabhängigen Ionisierungswahrscheinlichkeit arbeitet und annimmt, daß die einzelnen Elektronen statistisch unabhängig voneinander aus der Hülle entfernt werden /Han2/.

Ausgangspunkt für das Verfahren ist (42). Berechnet man daraus den Wirkungsquerschnitt für die Ionisierung der Schale S und führt die Integration über den Stoßparameter als letzte aus, so erhält man:

$$\sigma_s = 2\pi \int_0^\infty \left(\sum_{n \in S} \int |a_{n,k}(b)|^2 d^3k \right) b db \quad (76)$$

Dabei soll $|k\rangle$ den Zustand eines ungebundenen Elektrons darstellen, wobei dann über all diese Zustände integriert wird; außerdem wird über alle Zustände $|n\rangle$ in der Schale S summiert. Der in Klammern stehende Term ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß die Schale S bei gegebenem Stoßparameter ionisiert wird:

$$\sigma_s = 2\pi \int P_s(b) b db \quad (77)$$

Analog dazu wird im statistischen Modell eine Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung mehrerer Löcher in verschiedenen Schalen bei bestimmtem Stoßparameter definiert. Der Übersichtlichkeit halber werden im folgenden nur die K- und die L-Schale betrachtet und es wird nicht zwischen den Unterschalen L_1 , L_2 und L_3 differenziert; die Ergebnisse können leicht verallgemeinert werden. Für den Wirkungsquerschnitt zur gleichzeitigen Erzeugung von i Löchern in der K-Schale ($i=0,1,2$) und j Löchern in der L-Schale ($j=0,1,\dots,8$) wird dann geschrieben:

$$\sigma_{ik,jL} = \int 2\pi P_{ik,jL}(b) b db \quad (78)$$

Für die in (77) auftretenden Wahrscheinlichkeiten gilt dann:

$$P_K = P_{ik,jL} \quad ; \quad P_L = P_{sk,jL} \quad (79)$$

Beispiele für P_K und P_L sind in Abb. 47 eingetragen. Im statistischen Modell wird nun angenommen, daß die einzelnen Elektronen unabhängig voneinander entfernt werden und man setzt dann für $P_{ik,jL}$ ein Produkt aus zwei Binomialverteilungen an:

$$P_{ik,jL}(b) = \binom{2}{i} \binom{8}{j} (p_K(b))^i (1-p_K(b))^{2-i} (p_L(b))^j (1-p_L(b))^{8-j} \quad (80)$$

Darin bedeuten p_K und p_L Wahrscheinlichkeiten für die Einzelprozesse in den beiden Schalen, müssen jedoch wohlunterschieden werden von den P_K und P_L aus (77). Denn die p_s sind die Wahrscheinlichkeiten, daß durch das Projektil ein bestimmtes Elektron aus S entfernt wird, gleichgültig welche Prozesse beim Stoß sonst noch stattfinden. Die P_s geben dagegen an, ob genau ein Elektron aus S herausgeschlagen wird. Dieser Unterschied wird auch deutlich, wenn man die P_s aus (80) mit Hilfe von (79) berechnet:

$$P_K = 2p_K (1-p_K) (1-p_L)^8 \quad (81)$$

$$P_L = 8p_L (1-p_L)^7 (1-p_K)^2$$

Erst für $p_L \ll 1$ und $p_K \ll 1$ ergibt sich der erwartete Zusammenhang:

$$P_s(b) \cong N_s p_s(b) \quad (82)$$

wobei N_s (=Zahl der Elektronen in der Schale S) auftritt, weil die p_s als Ionisierungswahrscheinlichkeit pro Elektron definiert werden.

Mit (82) bzw. (81) können die p_s im Prinzip mit Hilfe der P_s berechnet werden. Diese wiederum können aus einer SCA-Rechnung stammen oder experimentell bestimmt worden sein. Bei der Verwendung von theoretischen Ionisierungswahrscheinlichkeiten tritt

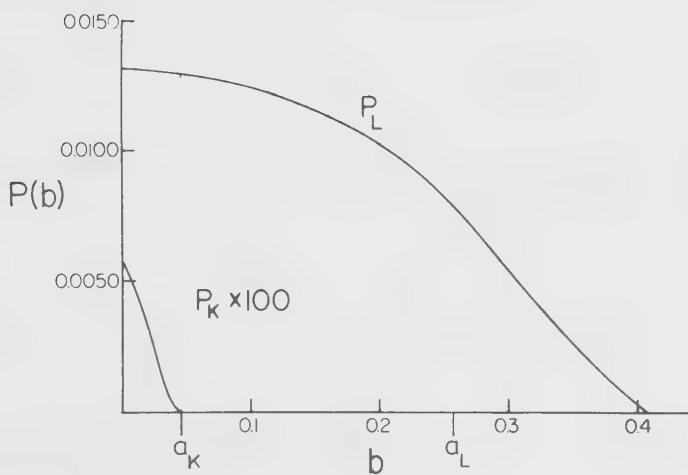


Abb. 47 Stoßparameterabhängige Ionisierungswahrscheinlichkeit für die K- und L-Schale von Ca bei Beschuß mit 0,8MeV Protonen /Kaul/. Der Stoßparameter ist in Einheiten des Bohrschen Radius gegeben; die Radien der K- und L-Schalen sind mit eingezeichnet.

allerdings das Problem auf, daß $P_s(b)$ Werte größer als eins annehmen kann, wenn nur die Projektilladung Z_1 genügend groß ist. Dies ergibt sich daraus, daß die a_{kn} proportional zu Z_1 sind (siehe auch (40) mit $C \sim Z_1$):

$$|a_{kn}|^2 = Z_1^2 |a_{kn}^{\text{Proton}}|^2 \Rightarrow P_s(b) = Z_1^2 P_s^{\text{Proton}}(b) \quad (83)$$

Die Ursache dafür, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten Werte größer als eins annehmen können, liegt in der Verwendung der Störungrechnung erster Ordnung bei der Herleitung (der Ausdruck in (27) ist nur in erster Ordnung richtig), so daß auch die Normierung der a_{kn} nur in erster Ordnung gültig ist. Daher wurde von /Koc/ eine einfache neue Normierungsvorschrift für die a_{kn} vorgeschlagen, die dazu führt, daß $p_s(b)$ ersetzt werden muß durch:

$$\tilde{p}_s(b) = p_s(b)/(1+p_s(b)) \quad (84)$$

Mit diesem neuen Wert wird dann eine bessere Abschätzung für die p_s gemäß (82) gewonnen:

$$\tilde{p}_s(b) = (P_s(b)/N_s)/(1+P_s(b)/N_s) \quad (85)$$

Dabei kann schließlich für die P_s der gemäß (83) skalierte Wert aus einer SCA-Rechnung eingesetzt werden.

Die experimentelle Prüfung des statistischen Modells erfolgte vor allem an Hand der Satellitenintensitäten in $K\alpha$ -Röntgenspektren (siehe z.B. /Han2/, /Kau1/). Für den Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung eines Anfangszustandes $K^{-1}L^{-j}$ ergibt sich nämlich:

$$\begin{aligned} \sigma_{1K,jL} &= 2\pi \int 2p_K(b)(1-p_K(b)) \binom{8}{j} p_L(b)^j (1-p_L(b))^{8-j} b db \\ &= \sigma_K \binom{8}{2} p_L(0)^2 (1-p_L(0))^{6-j} \end{aligned} \quad (86)$$

Diese Näherung ist zulässig, weil p_L in dem Bereich, in dem p_K von Null verschieden ist, nur wenig variiert und daher gleich $p_L(0)$ gesetzt werden kann (siehe Abb. 47) und weil $p_K(b) \ll 1$ ist. Man erkennt an diesem Ausdruck, daß die $K\alpha$ -Satellitenintensitäten nur

von einem Parameter, der Ionisierungswahrscheinlichkeit der L-Schale für kleinen Stoßparameter, abhängen und sich als eine Binomialverteilung über diesen Parameter ergeben. Tatsächlich lassen die gemessenen Spektren (Abb. 6-8) einen solchen Zusammenhang vermuten. Von /Kau1/ wurde $p_L(0)$ so angepaßt, daß $\sigma_{iK,jL}$ möglichst gut mit den Intensitäten der Satellitenlinien übereinstimmt. Die so gewonnenen Werte für $p_L(0)$ zeigten gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten falls $p_L(0) \ll 1$ war, also für Projektile mit kleiner Kernladung. Für höher geladene Ionen dagegen scheint das experimentelle $p_L(0)$ einem Wert von 0,3 bis 0,4 zuzustreben, während der theoretische (und nicht gemäß (85) normierte) Wert größer als eins wird.

Zusammenfassend kan man sagen, daß die beim Ion-Atom Stoß auftretenden Anregungen noch nicht vollständig verstanden werden können, in den meisten Fällen jedoch gibt es Näherungsverfahren (Coulombanregung, Elektroneneinfang, MO-Anregung, statistisches Modell), die die Experimente gut beschreiben können; nur muß für den Einzelfall geprüft werden, welches der theoretischen Modelle anwendbar ist. Bei allen in diesen Arbeit verwendeten Systemen befindet man sich wegen der hohen Primärenergien im Bereich der Coulombanregung. Da die Bedingung $Z_1 \ll Z_2$ nicht immer erfüllt ist (etwa bei $S+Si$ mit $Z_1/Z_2=1,1!$), können Elektroneneinfangprozesse durchaus von Bedeutung sein. Aufgrund der Verwendung von Festkörpertargets jedoch ist es schwer, deren Beitrag abzuschätzen. Denn beim Eintritt des Ions in den Festkörper wird der anfängliche Ladungszustand geändert, so daß über den Zustand der Elektronenhülle des Projektils, der für die Einfangprozesse von Bedeutung ist, keine genaue Aussage gemacht werden kann.

4.2 Augerübergänge

Ein angeregtes Atom oder Ion kann durch Emission von Photonen oder Elektronen in den Grundzustand übergehen. Die Elektronenemission wird als Augerprozeß bezeichnet. Normalerweise liegt das Atom nach dem Beschuß mit einem Projektil als Ion mit einem Loch in einer inneren Schale W vor ($W=K, L_1, L_2, L_3, M_1, \dots$). Im Endzustand, nach dem Augerübergang fehlen zwei Elektronen, etwa in den Schalen X und Y, so daß der Übergang mit WXY,j bezeichnet wird. Der Zusatz j ist nötig, wenn man den Zweilochzustand näher klassifizieren will; so kann j etwa ein Termsymbol $2s+1L_J$ sein, wenn sich die Drehimpulse der beiden Löcher gemäß der LS-Kopplung addieren (S-Gesamtspin-, L-Gesamtbahndrehimpuls-, J-Gesamtimpulsquantenzahl). Die Bezeichnung für Übergänge in mehrfachionisierten Atomen erfolgt auf analoge Weise. Augerübergänge, bei denen eines der beiden oder beide Löcher im Endzustand die gleiche Hauptquantenzahl wie der Anfangszustand haben, werden oft mit eigenen Namen versehen. So heißt ein Übergang W.W.Y Coster-Kronig Übergang und W.W.W, wird als Super-Coster-Kronig Übergang bezeichnet.

4.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit und der Auswahlregeln benötigt man die Wechselwirkung, die den Übergang vermittelt. Im Falle der Photonenemission ist es die Wechselwirkung der Atomelektronen mit dem Strahlungsfeld und es liegt der Gedanke nahe, daß die Augerelektronen durch einen intrinsischen Photoeffekt emittiert werden. Dabei würde das Loch in der Schale W unter Emission eines Photons durch ein Elektron aus der Schale X aufgefüllt werden und das Photon würde anschließend seine Energie auf Elektron Y übertragen und dieses freisetzen. Es konnte jedoch schon relativ kurz nach der Entdeckung des Augereffektes /Aug1/ gezeigt werden /Wen1/, daß dieser ein vollkommen strahlungsloser Übergang ist und daß die Wechselwirkung (im nichtrelativistischen Fall /Cha1/) allein durch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen zustande kommt. Nun ist aber die Coulombwechselwirkung ein Teil des Gesamthamiltonoperators für das Atom und nicht, wie im Fall der Photonenemission, eine von außen

angreifende Störung. Um zu verstehen, wie eine solche "innere" Wechselwirkung Übergänge induzieren kann, soll das einfachste, zur Augeremission befähigte System betrachtet werden: Ein Atom mit zwei Elektronen, ohne Spin und ohne Spin-Bahn Wechselwirkung. Der Hamiltonoperator enthält dann nur die Coulombwechselwirkungen der beteiligten Teilchen und wird wie folgt geschrieben:

$$H = H_0 + V \quad H_0 = h(r_1) + h(r_2)$$

$$h(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad V = V(r_{12}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (87)$$

Dabei sind $\underline{r}_{1,2}$ die Ortsvektoren der beiden Elektronen. Als Basis zur Entwicklung der Wellenfunktion werden die orthonormierten Eigenfunktionen von H_0 gewählt; diese wiederum bestehen aus Produkten der H-ähnlichen Eigenfunktionen von h :

$$h\varphi_0 = E_0\varphi_0$$

$$\varphi_0(r) = R_{n_0, l_0}(r)Y_{l_0, m_0}(\theta, \phi), \quad E_0 = -(Z^2/n^2)R,$$

$$\text{bzw. } \varphi_0(r) = R_{k_0, l_0}(r)Y_{l_0, m_0}(\theta, \phi), \quad E_0 = k^2 R, \quad \text{falls } E_0 > 0 \quad (88)$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ werde das System durch die experimentellen Bedingungen in einen Anfangszustand ψ_i gebracht und es ist die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit in einen Endzustand ψ_f gesucht.

$$\psi_i = (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1))/\sqrt{2}, \quad E_i = E_a + E_b \quad (89)$$

$$\psi_f = (\varphi_c(1)\varphi_d(2) - \varphi_c(2)\varphi_d(1))/\sqrt{2}, \quad E_f = E_c + E_d$$

Diese Funktionen sind antisymmetrisch gegen Teilchenvertauschung und die Koordinaten der Teilchen wurden mit 1 bzw. 2 abgekürzt. Es stellt sich nun die Frage, unter welchen Bedingungen das System unter Einfluß der Störung V in ψ_i verweilt (mit einer etwas veränderten Energie und einer modifizierten Wellenfunktion) bzw. in ψ_f übergeht. Betrachtet man dazu die Energieniveaus des ungestörten Systems ($V=0$) in Abb. 48, aufgespalten nach verschiedenen Konfigurationen $(n_a, l_a)(n_b, l_b)$, so erkennt man, daß es diskrete Energiewerte gibt, die im kontinuierlichen Spektrum liegen. Derartige Zustände (etwa die $(21)(21)$ -Konfiguration in Abb. 48)

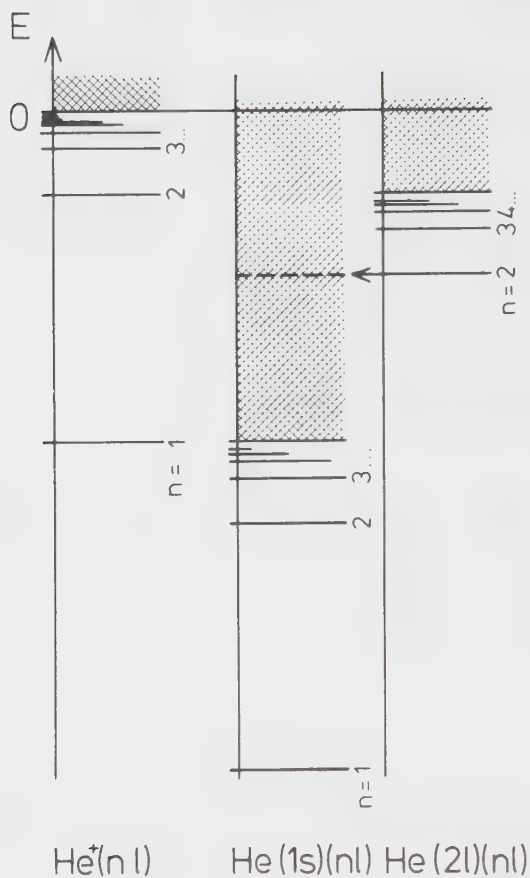


Abb. 48 Energieniveaus eines Ein- bzw. Zweielektronensystems im Vergleich (ohne Coulombwechselwirkung beim He). Für He sind nur die Werte für zwei Arten von Konfigurationen angegeben; bei der ersten sitzt ein Elektron in der 1s-Schale und bei der zweiten in der 2l-Schale.

können nach Hinzunahme einer Störung V nicht stationär sein, sondern gehen nach Aussage der zeitabhängigen Störungsrechnung schließlich in einen Zustand ψ_i des kontinuierlichen Spektrums mit $E_i = E_c$ über. Dann ist z.B. die Funktion φ_c als Eigenfunktion von h mit $E_c > 0$ zu wählen. In Mehrelektronensystemen sind also diejenigen Zustände nicht stationär bezüglich des Gesamthamiltonoperators, deren Konfiguration im kontinuierlichen Spektrum liegt. Beim hier vorliegenden Fall sind das Zustände, für die ein ψ_i existiert mit:

$$E_i = E_c + E_b - E_c > 0 \quad (90)$$

Für die oben angegebenen Anfangs- und Endzustände berechnet sich dann die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit nach der goldenen Regel:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \rho(E_i) \quad (91)$$

Dabei ist die Dichte der Endzustände durch die Zustandsdichte der φ_c bestimmt ($\rho(E_i) = \rho(E_c)$) und von deren Normierung abhängig. Oft wird die Normierung auf ein Teilchen pro Energie festgelegt, so daß der Faktor $\rho(E_i)$ entfällt /Wen1/.

Die weitere Auswertung von (91) kann hier nur grob skizziert werden; die ausführlichen Rechnungen findet man z.B. in /MGu2/, /Cha1/. Nach Einsetzen der antisymmetrischen Funktionen in das Matricelement von (91) findet man:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |D - E|^2 \rho(E_i) \quad (92)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } D &= \langle \varphi_c(1)\varphi_b(2) | V(r_{12}) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \\ E &= \langle \varphi_c(1)\varphi_c(2) | V(r_{12}) | \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \end{aligned}$$

also eine Aufteilung in ein direktes Matricelement D und ein Austauschmatricelement E , das sich aus D einfach durch die Ersetzung $c \rightarrow d$ und $d \rightarrow c$ ergibt. Zu deren Bestimmung verwendet man die Entwicklung von V nach Kugelfunktionen und findet so eine Aufspaltung in Radialintegrale und Clebsch-Gordan Koeffizienten:

$$1/r_{12} = \sum \gamma_j(r_1, r_2) P_j(\cos \theta_{12}) \quad (93)$$

$$\text{mit } \gamma(r_1, r_2) = \begin{cases} r_1^j / r_2^{j+1} & \text{falls } r_1 < r_2 \\ r_2^j / r_1^{j+1} & \text{falls } r_2 < r_1 \end{cases}$$

$$\text{und } P_j(\cos \theta_{12}) = (4\pi/2j+1) \sum_h (-1)^h Y_{jh}(\theta_1, \phi_1) Y_{j,-h}(\theta_2, \phi_2)$$

Dabei sind die P_j die Legendre-Polynome und θ_{12} ist der Winkel zwischen $\underline{r}_1$ und $\underline{r}_2$. Nach Einsetzen in D und unter Verwendung der Abkürzung $\Omega = (\theta, \phi)$ findet man:

$$D = (e^2/4\pi\epsilon_0) \sum_j R_c(r_1) R_d(r_2) Y_c(\Omega_1) Y_d(\Omega_2) \gamma_j(r_1, r_2) P_j(\cos \theta_{12}) \quad (94)$$

$$\times R_a(r_1) R_b(r_2) Y_a(\Omega_1) Y_b(\Omega_2) =$$

$$\sum_j R^j(cd, ab) (4\pi/2j+1) \sum_h (-1)^h Y_c(\Omega_1) Y_{jh}(\Omega_1) Y_a(\Omega_1)$$

$$\times Y_d(\Omega_2) Y_{j,-h}(\Omega_2) Y_b(\Omega_2)$$

Die Integrale über die Radialfunktionen sind dabei folgendermaßen definiert:

$$R^j(cd, ab) = (e^2/4\pi\epsilon_0) \int_0^\infty \int_0^\infty R_c(r_1) R_d(r_2) \gamma_j(r_1, r_2) R_a(r_1) R_b(r_2) \quad (95)$$

$$\times r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

Die unter der Summe über h stehenden Matrixelemente der Kugelfunktionen können schließlich durch Clebsch-Gordan Koeffizienten ausgedrückt werden /Cha1/, /Daw1/:

$$\int Y_{l_1, m_1}^*(\Omega) Y_{l_2, m_2}(\Omega) Y_{l_3, m_3}(\Omega) d\Omega = \quad (96)$$

$$\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)/4\pi(2l_3+1)} C_{l_1 l_2 l_3}^{m_1 m_2 m_3} C_{l_1 l_2 l_3}^{0 0 0}$$

Man kann somit vereinfachend sagen, daß diese Koeffizienten die Auswahlregeln bestimmen und die Radialintegrale den Betrag der Übergangswahrscheinlichkeit. Aus der Definition (95) der R_j folgt dann, daß der Augerübergang umso wahrscheinlicher ist, je

ähnlicher sich die unter dem Integral stehenden Funktionen R_a , R_b und R_c sind. Als Folge davon nimmt die Übergangsrate in der Reihenfolge Auger-, Coster-Kronig-, Super-Coster-Kronig-Übergang zu.

Die Berechnung der Augerübergangswahrscheinlichkeit in komplizierten Atomen erfolgt im Prinzip genauso, es müssen jedoch noch einige zusätzliche Gesichtspunkte bedacht werden. Als Wellenfunktion für den Anfangs- und Endzustand müssen, unter Einbeziehung des Spins der Elektronen, antisymmetrisierte Linearkombinationen aus Einteilchenfunktionen eingesetzt werden, die gemäß den Regeln für die Kopplung von Drehimpulsen gebildet werden. Dabei wird je nach Kernladung und abhängig von den beteiligten Schalen die LS-, mittlere oder jj Kopplung verwendet; es gibt sogar Fälle, in denen für Anfangs- und Endzustand verschiedene Kopplungen nötig sind. Außerdem muß, um die gesamte Übergangsrate zu erhalten, über die Anfangszustände gemittelt werden. Die Rechnungen vereinfachen sich, wenn alle außer den am Augerübergang beteiligten Schalen abgeschlossen sind. Dann kann von der Tatsache Gebrauch gemacht werden, daß eine Schale mit zwei Löchern durch eine abgeschlossene Schale mit zwei zusätzlichen Elektronen beschrieben werden kann (nur das Vorzeichen der Spin-Bahn Wechselwirkung muß umgekehrt werden und einige Terme müssen zu den Diagonalelementen der elektrostatischen Wechselwirkung addiert werden). Ersetzt man noch das auslaufende Elektron im Endzustand durch ein entsprechendes Loch im Anfangszustand, so ist das Problem auf das oben behandelte Zweielektronenproblem zurückgeführt. Für die Wellenfunktionen erhält man dann:

$$\psi_i = |n_1 l_1, k_1 s_1; L, S, J, M\rangle \quad (97)$$

$$\psi_f = |n_2 l_2, n_3 l_3; L', S', J', M'\rangle \text{ in LS-Kopplung}$$

$$\psi_i = |n_1 l_1 j_1, k_1 s_1 j_2; J, M\rangle$$

$$\psi_f = |n_2 l_2 j_2, n_3 l_3 j_3; J', M'\rangle \text{ in jj-Kopplung}$$

Dabei ist zu beachten, daß die Wellenfunktionen antisymmetrisch gegen Teilchenaustausch sind; die explizite Form für diese Zustände, dargestellt als Summen über Einteilchenfunktionen, findet man bei /Cha1/.

Die weitere Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit liefert wieder Ausdrücke mit Radialintegralen und Clebsch-Gordan- und Racah Koeffizienten, die allerdings komplizierter als (94) - (96) sind. Die Auswahlregeln können jedoch aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Wechselwirkungsoperators $1/r_{12}$ sofort angegeben werden. Die Invarianz gegen eine Drehung des Gesamtsystems und gegen Raumspiegelung liefert die Erhaltung der Gesamtdrehimpulsquantenzahlen und der Parität:

$$\Delta J = \Delta M = 0, \quad \pi_i = \pi_e \quad (98)$$

Bei einfacher LS Kopplung (keine Kopplung zu J) ergibt die Invarianz gegen eine Drehung im Raum und die Unabhängigkeit vom Spin außerdem:

$$\Delta L = \Delta S = \Delta M_s = 0 \quad (99)$$

Diese Auswahlregeln bedeuten jedoch keine zu große Einschränkung, da sich für den Kontinuumszustand φ_a meist eine geeignete Kombination von Drehimpulsquantenzahlen finden läßt, um (98) bzw. (99) zu genügen.

Aus den berechneten Augerübergängen erhält man durch Vergleich mit den Werten für die Photonenemission den "Augerertrag" $\omega_a(S)$ bzw. den "Röntgenübertrag" $\omega_x(S)$ für eine Schale S. Diese geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Loch in S durch einen Auger- bzw. Röntgenübergang zerfällt:

$$\omega_a(S) = \frac{N_a(S)}{N_a(S) + N_x(S)} = \frac{1}{\omega_x(S)} \quad (100)$$

N_a bzw. N_x ist die Zahl der Atome pro Zeit, die durch Auger- bzw. Röntgenemission zerfallen und wird direkt aus den P_i (siehe (91)) durch Summation über die möglichen Endzustände gewonnen. Abb. 49 zeigt ω_a für die verschiedenen Schalen in Abhängigkeit von der Kernladung Z, wobei noch zwischen Auger- und Coster-Kronig-Übergängen unterschieden wurde /Fug1/. Man erkennt, daß die Augerübergänge mit abnehmender Kernladung und mit zunehmender Hauptquantenzahlen dominieren und in den Elementen und Schalen, in denen Coster-Kronig Übergänge möglich sind, leisten

diese einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtelektronenemission. So beobachtet man in Silizium fast keine L_1MM Augerübergänge, da praktisch alle Löcher in der L_1 -Schale durch Coster-Kronig-Übergänge der Art L_1L_2M aufgefüllt werden. Die Unstetigkeiten im Verlauf der Coster-Kronig Rate über der Kernladung (betrachte etwa die L_1 -Schale) werden dadurch verursacht, daß bestimmte Übergänge energetisch verboten sind. So kann z.B. ab einer bestimmten Kernladung der L_1L_2M Übergang nicht mehr stattfinden, da die Bindungsenergie in der M -Schale zu groß wird; der dann mögliche L_1L_2N Übergang ist jedoch weniger wahrscheinlich, da der Überlapp der N -Schale mit den L -Schalen geringer ist als derjenige der M -Schale.

Die K -Schale ist laut Abb. 49 die einzige Schale, für die die Röntgenemission den wesentlichen Beitrag zur Auffüllwahrscheinlichkeit liefert, zumindest für $Z > 40$. Der Verlauf der gezeigten Kurve wird damit erklärt, daß die Augerrate näherungsweise nicht von Z abhängt, während die Röntgenrate mit Z^* ansteigt /Wen1/. Schreibt man daher $\omega_A(K)$ in der Form:

$$\omega_A = \frac{C_A}{C_A + Z^* C_x} \quad (101)$$

und entnimmt aus Abb. 49:

$$\omega_A(Z=40) \cong 0,4 \quad (102)$$

so folgt für das Verhältnis der Zufallsraten bei $Z=1$: $C_x/C_A \cong 6 \cdot 10^{-7}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen, die folgende typische Werte liefern /Wen1/:

$$C_A \cong 10^{-15} \text{ s} \quad ; \quad C_x \cong 10^{-9} \text{ s} \quad (103)$$

Da die Augerübergänge einen wesentlichen Beitrag zum Auffüllen von Löchern in inneren Schalen liefern, bestimmen sie auch die Lebensdauer der inneren Niveaus mit (Abb. 50); nur der Anstieg der K -Schalenbreite oberhalb $Z=40$ ist vollständig durch die Röntgenemission bedingt. Die Unstetigkeiten in den Kurven für die L - und M -Schale sind dagegen durch Coster-Kronig und Super-Coster-Kronig-

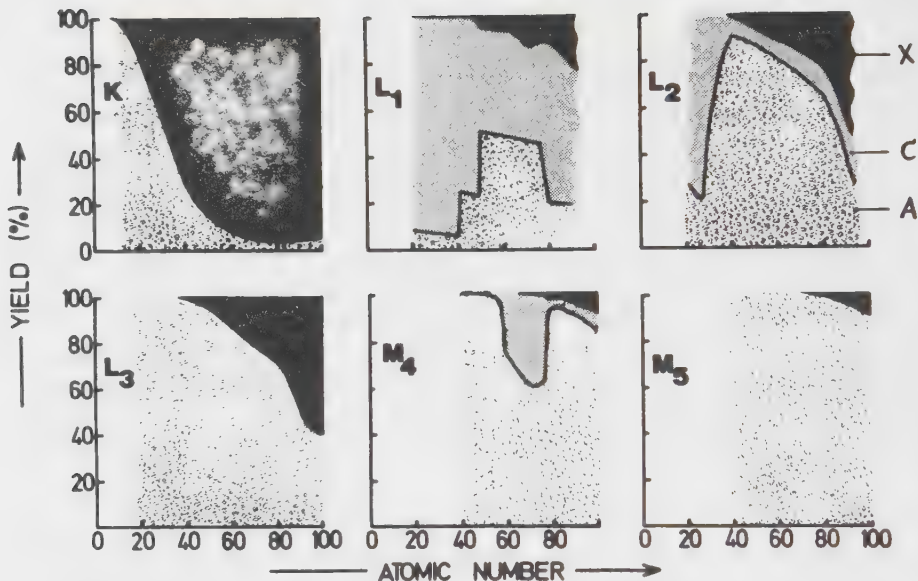


Abb. 49 Relative Häufigkeit von Auger(A)-, Coster-Kronig(C)- und Röntgenübergängen(X) für verschiedene Schalen abhängig von der Kernladung /Fugl/

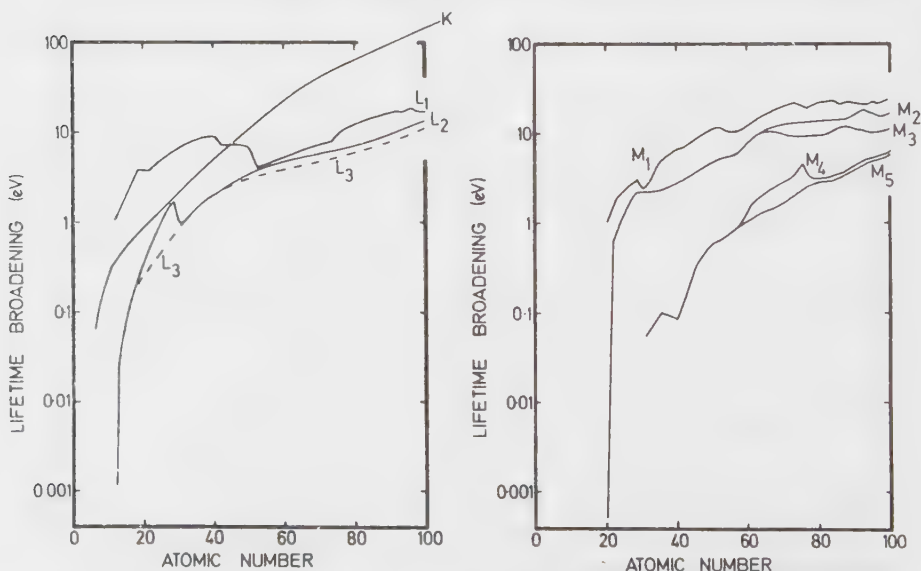


Abb. 50 Die Lebensdauererbreiterung für die K-, L- und M-Schalen abhängig von der Kernladung /Fugl/. Die aufgetragenen Werte sind mit großen Ungenauigkeiten behaftet und geben nur einen Trend wieder.

Übergänge bestimmt, die ja nur in bestimmten Bereichen von Z erlaubt sind.

4.2.2 Augerenergien

Die kinetische Energie eines Augerelektrons ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand des Atoms. Speziell für einen "einfachen" Augerübergang, bei dem das emittierte System zu Anfang in der Schale W einfach ionisiert war und am Ende Löcher in den Schalen X und Y hat, ergibt sich für die kinetische Energie T:

$$T(WXY,j) = E(W) - E(XY,j) \quad (104)$$

Dabei wird die Bindungsenergie im Gegensatz zu (7) und (88) mit E bezeichnet und wird als Energiedifferenz zwischen dem einfach bzw. zweifach ionisierten Atom und dem Atom in Grundzustand definiert:

$$E(W) = \langle W^{-1} | H_1 | W^{-1} \rangle - \langle 0 | H_0 | 0 \rangle \quad (105)$$

$$E(XY,j) = \langle X^{-1}Y^{-1,j} | H_2 | X^{-1}Y^{-1,j} \rangle - \langle 0 | H_0 | 0 \rangle$$

$H_{0,1,2}$ sind dabei die Hamiltonoperatoren für das Atom mit Z, Z-1, Z-2 Elektronen und 0 der Grundzustand. Das Symbol j soll andeuten, daß zur Berechnung des Endzustandes außer X und Y noch weitere Quantenzahlen benötigt werden. Eine analoge Formel gilt für Übergänge in mehrfachionisierten Systemen.

Die für (104) benötigten Bindungsenergien können mit Hartree-Fock- oder Multikonfigurationsrechnungen im Prinzip sehr genau bestimmt werden /Fro1/, allerdings treten dabei Probleme auf, falls zu viele nicht abgeschlossene Schalen gerechnet werden müssen. Die Zweiteilchenbindungsenergie wird jedoch häufig in mehrere Anteile aufgespalten, die anschaulich interpretiert werden können und die mit Einteilchenwellenfunktionen des Atoms im Grundzustand sehr gut abgeschätzt werden können:

$$E(XY,j) = E(X)+E(Y)+\Delta E(XY,j)$$

(106)

$$\Delta E(XY,j) \cong F(XY,j)-R(XY)$$

Es ist klar, daß sich die Zweiteilchenbindungsenergie bis auf eine Korrektur ΔE aus den Einteilchenbindungsenergien zusammensetzt. Diese Korrektur spaltet wiederum in zwei Summanden auf. Der erste beschreibt die Wechselwirkungsenergie der beiden Löcher im Endzustand. Dabei wird wieder ausgenutzt, daß zwei Löcher in einer abgeschlossenen Schale im wesentlichen wie zwei Elektronen behandelt werden können. Daher wird zur Berechnung von F ein Zweiteilchenproblem zugrunde gelegt und F kann dann mit sog. Slaterintegralen, die die Coulombwechselwirkung enthalten, und mit Spin-Bahn Konstanten ausgedrückt werden /Asa1/. Außerdem hängt F vom gewählten Kopplungsschema für die Drehimpulse ab. Die für die Slaterintegrale, die Spezialfälle der Radialintegrale (95) sind, benötigten Radialanteile der Einteilchenwellenfunktionen werden meist aus Hartree-Fock Rechnungen für den Atomgrundzustand entnommen. Dies ist gerechtfertigt, da sich diese Integrale bei Verwendung von Wellenfunktionen des ionisierten Atoms nicht wesentlich ändern /Shi1/. Zusätzlich zur Wechselwirkungsenergie F wurde von /Shi1/ eine sog. statische Relaxationsenergie R in ΔE eingeführt. Diese wird hervorgerufen durch die Relaxation der äußeren Schalen nach Entfernen der beiden Elektronen aus X und Y . Durch die fehlende Abschirmung werden die äußeren Schalen dann näher zum Kern gezogen und die freiwerdende Energie auf das emittierte Augerelektron übertragen. Dieser Effekt ist ähnlich dem in (70) behandelten, allerdings steckt die dort mittels θ beschriebene Relaxation schon in den Einteilchenbindungsenergien der Formeln (104) und (106), während R eine zusätzliche Relaxation des Zweiteilchenzustandes beinhaltet. R wurde für die KLL-Augerübergänge von /Shi1/ mit Hilfe von Slaterintegralen für Atome der Kernladung Z und $(Z+1)$ im Grundzustand berechnet und es wurde sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten erzielt. Es zeigt sich, daß R nur von den Hauptquantenzahlen von X und Y und von der Kernladung abhängt und daß es weniger als 1% zur Augerenergie beiträgt!. Bei den theoretischen Rechnungen wird also eine ausreichend große Genauigkeit erzielt, da die experimentellen Auflösungen in der Gegend von 0,3% liegen. Am Beispiel von Xe

soll der Einfluß der beiden Terme F und R auf die Zweiteilchenbindungsenergie an einem Zahlenbeispiel demonstriert werden /MGu2/, (Tab.6). Liegt das emittierende Atom in einer chemischen Bindung vor oder befindet es sich im Festkörper, so wird die Relaxationsenergie R in zwei Teile aufgespalten:

$$R = R_0 + R_{\infty} \quad (107)$$

R_0 ist dann der Anteil der Relaxation, der auch im freien Atom auftritt, während R_{∞} ("extra atomic relaxation") den Einfluß der durch die chemische Umgebung veränderten Elektronenkonzentrationen in den äußeren Schalen beschreibt /Pes1/.

In Abb. 51 sind die relativen Energien für die KLL-Übergänge in den Elementen bis $Z=100$ dargestellt /Sib1/. Wie erwartet, werden die Übergänge bei kleinem Z gemäß der LS-Kopplung klassifiziert und es ergeben sich fünf Linien, während bei großem Z die jj-Kopplung eine gute Beschreibung liefert, was in sechs beobachtbaren Linien resultiert. Im Bereich der mittleren Kopplung erkennt man neun Linien. Anhand dieser Zeichnung wird auch die Bezeichnungsweise für die Augerübergänge deutlich: jeder Übergang kann durch ein Termsymbol $j = 2s^2L$ und durch Angabe des jj-Terms X, Y_{∞} , in den die Linie bei großem Z übergeht, beschrieben werden. Die verbotenen Übergänge sind in Abb. 51 gestrichelt eingezeichnet. Für kleine Z ist der aus der Konfiguration $(2p)^2$ resultierende Term 3P aufgrund der Auswahlregel $\Delta L=0$ verboten. Dieses Verbot wird im Bereich der mittleren Kopplung für die Terme 3P_0 und 3P_1 aufgrund der Mischung mit den aus der gleichen Konfiguration stammenden Termen 1D_2 und 1S_0 aufgehoben /Chal/.

Abschließend sollen noch zwei Punkte erwähnt werden. Zum einen gibt es empirische Formeln für die Augerenergien, die nur Eineteilchenbindungsenergien verwenden und daher sehr leicht ausgerechnet werden können. Dabei wird ΔE mit Hilfe der Bindungsenergien im Atom mit der Kernladung $Z+1$ folgendermaßen berechnet:

$$\Delta E(XY, j) = \Delta E(XY) = 0,5 \cdot \Delta Z_{\infty} (E_{Z+1}(Y) - E_Z(X) + E_{Z+1}(Y) - E_Z(Y)) \quad (108)$$

Experimentelle Werte:	Theoretisch berechnet:
$E(L_1L_1) = 11031\text{eV}$	$F(L_1L_1) = 203,4\text{eV}$
$E(L_1) = 5453\text{eV}$	$R(LL) = 89,0\text{eV}$
$2 E(L_1)+F-R = 10906\text{eV}+203\text{eV}-89\text{eV}$ $= 11109\text{eV}-89\text{eV}$ $= 11020\text{eV}$	

Tab. 6 Vergleich der experimentellen und theoretischen Zweiteilchenbindungsenergie für den $L_1^{-2}(^1S_0)$ -Zustand im Xe /MGul/.

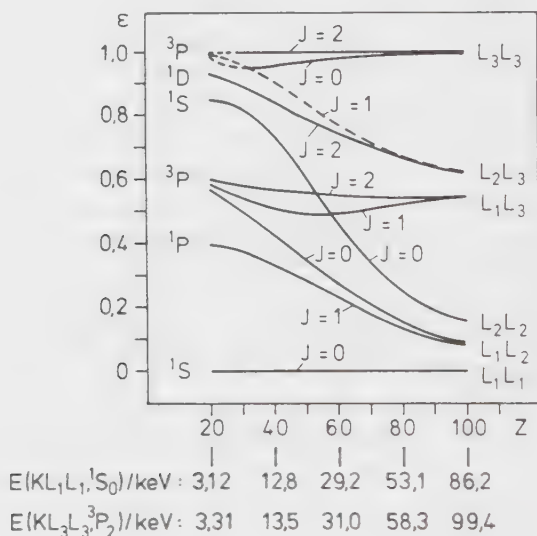


Abb. 51 Relative KLL-Augerenergien abhängig von der Kernladung Z mit /Sib1/ :
 $\epsilon = (T(KL, L_1, 2s+1L_2) - T(KL, L_1)) / (T(KL, L_2) - T(KL, L_1))$
 Auf der Abszisse sind auch die Absolutenergien zweier Übergänge mit angetragen. Verbotene Übergänge sind gestrichelt gezeichnet.

mit $\Delta Z_{av} = 0,5 \dots 1$

Diese Werte sind tabelliert /Cogl/ und reichen in vielen Fällen für die Identifikation der beobachteten Linien aus. Die zweite Bemerkung betrifft die Anregungsenergien für Atome im Festkörper. Hier werden alle Bindungsenergien auf das Fermi-niveau bezogen, so daß sich die kinetische Energie der freien Elektronen nach Abzug der Austrittsarbeit ϕ der Probe ergibt:

$$T(WXY, j) = E(W) - E(XY, j) - \phi \quad (109)$$

Diese Energie ist jedoch von geringem Interesse, da die Austrittsarbeit stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängt. Viel wichtiger wäre es, die Größe

$$E(WXY, j) = T(WXY, j) + \phi \quad , \quad (110)$$

also die Anregungsenergie bezogen auf das Fermi-niveau, zu messen. Dies ist jedoch nicht möglich, da mit den meist verwendeten elektrostatischen Analysatoren nur die kinetische Energie der Elektronen bezogen aufs Vakuumniveau gemessen werden kann. Hat das Analysatormaterial eine Austrittsarbeit ϕ_A , so gilt für die kinetische Energie der Elektronen nach Eintritt in den Analysator T_A :

$$E(WXY, j) = T_A(WXY, j) + \phi_A \quad , \quad (111)$$

da ja die Fermi-niveaus von Probe und Analysator den gleichen Wert haben, guten elektrischen Kontakt vorausgesetzt. T_A nun ist die Energie, die tatsächlich gemessen wird und die proportional zur Spannung U_A an den "Platten" des Analysators ist:

$$T_A = \lambda U_A = E - \phi_A \quad (112)$$

Somit ist die Meßgröße T_A , bis auf eine von der Probe unabhängige Konstante ϕ_A , gleich der gesuchten Augerenergie E . Die Austrittsarbeit ϕ_A kann durch Vergleich der gemessenen Energie eines Eichpeaks mit Literaturwerten abgeglichen werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Sekundärelektronenspektren von Mg, Al, Si, SiO₂ und Si₃N₄, sowie von Cu, Ni, Mg₂Cu und NiSi, gemessen. Die verwendeten Projektile waren Protonen, Sauerstoff- und Schwefelionen im MeV-Bereich und Elektronen mit 3keV bzw. 5keV Energie. Die Geschwindigkeit der Ionen lag daher in der Größenordnung der Bahngeschwindigkeit der im Target gebundenen Elektronen. Somit kann die Ionisierung der inneren Schalen gut durch die direkte Coulombanregung beschrieben werden.

Im Vergleich zu Experimenten mit Ionen im keV-Bereich hat der Einsatz von hohen Projektilenergien den Vorteil, daß der Energieübertrag auf Targetatome im oberflächennahen Bereich sehr klein ist. Deshalb kann z.B. der Sputterprozeß vernachlässigt werden, der eine Änderung in der Struktur und Zusammensetzung der Oberfläche bewirkt und zur Elektronenemission von freien abgetragenen Atomen führt. Dieser und weitere störende Effekte, die zu einer Veränderung der Augerspektren führen würden, brauchen also bei den hier vorgestellten Messungen nicht berücksichtigt werden. Somit sind die gemessenen Augerspektren wirklich repräsentativ für ein ruhendes, im Festkörper eingebettetes Targetatom.

Zum ersten Mal wurde daher versucht, den Einfluß der Projektilwahl auf die Augerelektronenemission von Festkörpern systematisch zu untersuchen. Dabei war zunächst nicht klar, ob überhaupt interpretierbare Ergebnisse erwartet werden konnten. Aufgrund von Messungen an gasförmigen Targets in verwandten Stoßsystemen war nämlich bekannt, daß schwerionenangeregte Augerspektren durch Satellitenlinien sehr stark verbreitert werden. Sitzt ein solcher "Wald" von Linien noch zusätzlich auf dem vom Festkörper verursachten Sekundärelektronenuntergrund, so sollten die Spektren keine identifizierbaren Strukturen mehr aufweisen.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß Satellitenlinien in den CVV-Übergängen der Elemente unterdrückt sind (L₂₃-VV-Übergang in Mg, Al und Si) bzw. nur eine leichte Verbreiterung der Augerpeaks bewirken (M₂₃-VV-Übergänge in Cu und Ni). Dies wird mit einer un-

terschiedlich starken Relaxation der Löcher in der äußersten Schale durch Plasmaschwingungen der Valenzelektronen gedeutet. In den 3sp-Elementen findet diese Relaxation noch vor dem Auger-übergang statt, so daß im Spektrum keine Satellitenlinien zu sehen sind. Die 3d-Elemente mit ihrem schmalen Leitungsband verhalten sich dagegen fast "atomähnlich", d.h. man erkennt Anzeichen für das Vorhandensein von Satelliten. Dieses atomähnliche Verhalten sollte an den oben genannten Legierungen im direkten Vergleich zwischen einem 3sp- und einem 3d-Element bestätigt werden. Die Messungen scheinen die gegebene Deutung zu bekräftigen.

Deutlichere Effekte zeigen sich dagegen an den kovalenten Verbindungen des Siliziums. Aufgrund der, im Vergleich zu den Elementen stärkeren Lokalisierung der Valenzelektronen an den Atomen werden schnelle Auffüllprozesse für Löcher in den äußeren Schalen fast vollständig verhindert. Daher treten bei Ionenanregung Satellitenlinien auf, so daß die $L_{2,3}VV$ -Übergänge stark verbreitert und verschmiert werden. Die Spektren zeigen dann nur noch einen schwachen Augerpeak des reinen Siliziums.

Die KLL-Übergänge von Silizium, an denen keine Valenzelektronen direkt beteiligt sind, verhalten sich ähnlich wie die Augerübergänge in gasförmigen Targets. Bei Schwerionen-anregung erkennt man eine Verschiebung und Verbreiterung der Peaks, die durch Satellitenlinien verursacht werden. Zusätzlich tritt auf der hochenergetischen Seite der Peaks eine Hypersatellitenlinie auf, die in Gastargets aufgrund der Überlagerung mit anderen Strukturen nicht so deutlich beobachtet werden kann. Auch in den $L_{2,3}VV$ -Spektren von Mg, Al, Si und den Siliziumverbindungen erscheinen bei Schwerionen-anregung zwei dieser Hypersatellitenlinien.

Von besonderem Interesse ist auch der Untergrund in den Sekundärelektronenspektren, da er den Hauptanteil zur Gesamtelektronenemission von Festkörpern beiträgt. Dessen Verlauf in Abhängigkeit von den Projekteileigenschaften konnte im wesentlichen geklärt werden. Unverstanden ist dagegen noch ein "Schwanz" von Elektronen im Spektrum, der sich zu überraschend hohen Energien erstreckt.

Der i.a. hohe Untergrund ist neben dem größeren apparativen Aufwand (Einsatz eines Beschleunigers) ein Argument gegen den Einsatz der schwerioneninduzierten Augerspektroskopie als Analysemethode. Einzig die Verwendung von Protonen könnte dabei Vorteile bieten, und zwar aufgrund des geringeren Sekundärelektronenuntergrundes bei hohen Energien.

Literatur

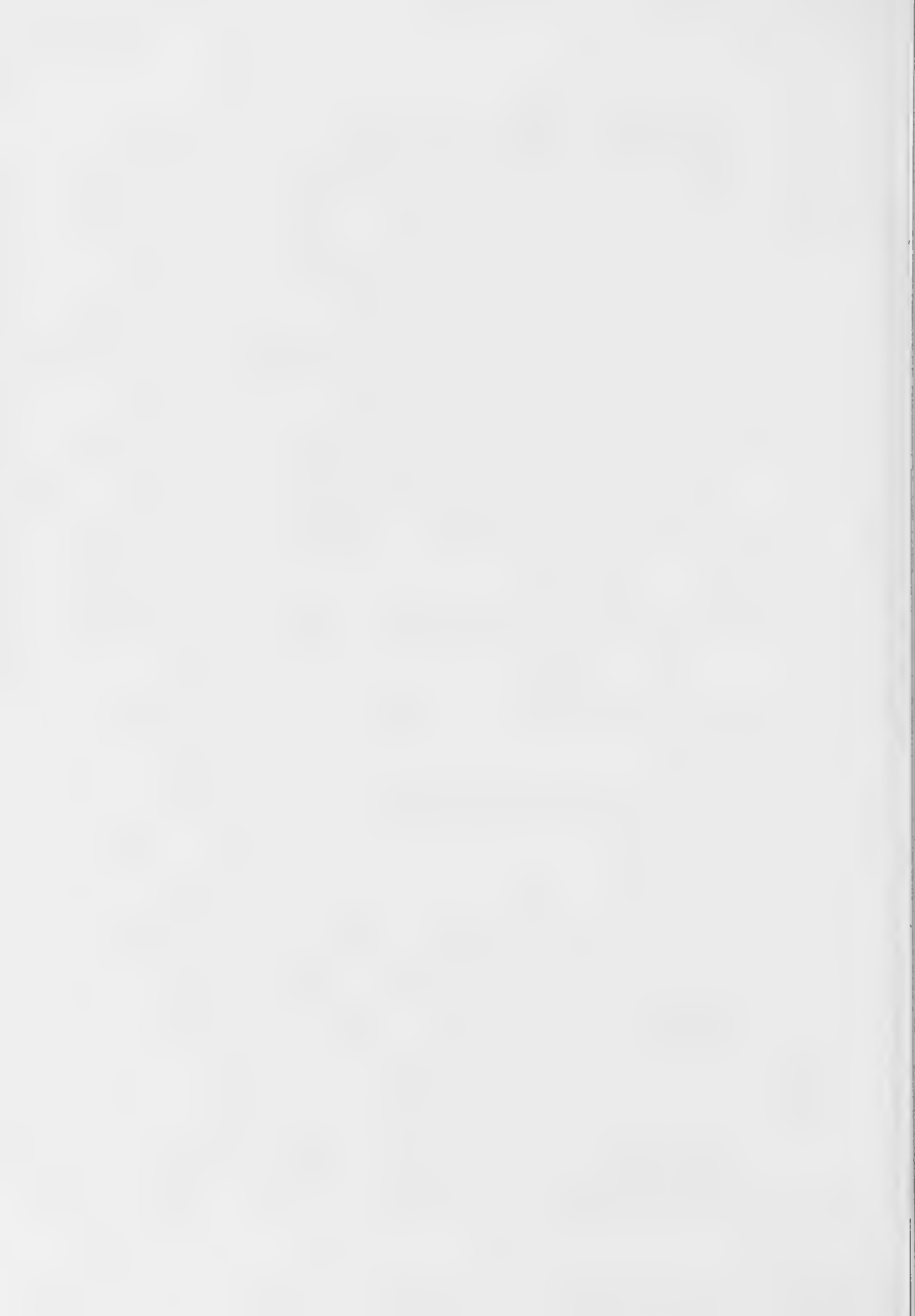
- /Abr1/ N. Abramowitz, I. A. Stegun, ed., "Handbook of Mathematical Functions" (Dover, New York, 1965)
- /Aki1/ H. Akima, Journ. of the Assoc. for Comp. Mach. 17, 589 (1970)
- /Ant1/ E. Antonides, E. C. Janse, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 15, 1669 (1977)
- /Asa1/ W. N. Asaad, E. H. S. Burhop, Proc. Phys. Soc. 71, 369 (1958);
W. N. Asaad, Nucl. Phys. 44, 415 (1963)
- /Aug1/ P. Auger, Journ. de phys. 6, 205 (1925);
Ann. de phys. 6, 183 (1926)
- /Bar1/ R. A. Baragiola, Radiation Effects 61, 47 (1982)
- /Bar2/ R. A. Baragiola, "Springer Series in Chemical Physics" 17, 39 (1981)
- /Bas1/ G. Basbas, W. Brandt, R. Laubert, Phys. Rev. A 7, 983 (1973)
- /Ben1/ N. Benazeth, Nucl. Instr. and Meth. 194, 405 (1982)
- /Ben2/ C. Benazeth, N. Benazeth, L. Viel, Surf. Sci. 78, 625 (1978)
- /Ber1/ C. N. Berglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. A 136, 1030 (1964)
- /Boe1/ F. Bömmel, Dipolmarbeit (Erlangen, 1982)
- /Bre1/ M. Breinig, S. B. Elston, S. Hultdt, L. Liljeby, C. R. Vane, S. D. Berry, G. A. Glass, M. Schauer, I. A. Sellin, G. D. Alton, S. Datz, S. Overbury, R. Laubert, M. Suter, Phys. Rev. A25, 3015 (1982)
- /Bri1/ J. S. Briggs, K. Taulbjerg, in "Structure and Collisions of Ions an Atoms", ed. I. A. Sellin (Springer, Berlin, 1978)
- /Bro1/ I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, "Taschenbuch der Mathmetik" (Harri Deutsch, Zürich, 1969)
- /Brt1/ M. Barat, W. Lichten, Phys. Rev. A 6, 211 (1972)
- /Bru1/ V. Brückner, Diplomarbeit (Erlangen, 1979)
- /Chal/ D. Chattarji, "The Theory of Auger Transitions" (Academic, London, 1976)
- /Cin1/ M. Cini, Phys. Rev. B 17, 2788 (1978)
- /Cit1/ P. H. Citrin, G. K. Wertheim, Y. Baer, Phys. Rev. B 16, 4256 (1977)

- /Cra1/ B. Crasemann, ed., "Atomic Inner-Shell Processes" (Academic, New York, 1975)
- /Cog1/ W. A. Coghlan, R. E. Clausing, Atomic Data 5, 317 (1973)
- /Daw1/ A. S. Dawydow, "Quantenmechanik", (D VW, Berlin, 1978)
- /Der1/ J. Derrien, N. Commandre, Surf. Sci. 118, 32 (1982)
- /Fan1/ U. Fano, W. Lichten, Phys. Rev. Lett 14, 627 (1965)
- /Fei1/ P. J. Feibelman, E. J. Mc Guire, K. C. Pandey, Phys. Rev. B 15, 2202 (1977)
- /Fri1/ J. Fries, Diplomarbeit (Erlangen, 1983)
- /Fro1/ C. Froese-Fischer, Comput. Phys. Commun. 1, 151 (1969); 4, 107 (1972)
- /Fug1/ J. C. Fuggle, in "Electron Spectroscopy, Theory, Techniques and Applications", eds. C. R. Brundle, A. D. Baker (Academic, New York, 1980)
- /Gar1/ J. D. Garcia, Phys. Rev. A 1, 280 (1970)
- /Gar2/ J. D. Garcia, R. J. Fortner, T. M. Kavanagh, Rev. Mod. Phys. 45, 111 (1973)
- /Gry1/ M. Gryzinski, Phys. Rev 138, A 305, A 322, A 336 (1965)
- /Hag1/ H. D. Hagstrum, in "Inelastic Ion-Surface Collisions", eds. N. H. Tolk, J. C. Tully, W. Heiland, C. W. White (Academic, New York, 1976);
in "Electron an Ion Spectroscopy of Solids", eds. L. Fiermans, J. Vennik. W. Dekeyser (Plenum, New York, 1978)
- /Han1/ J. M. Hansteen, O. P. Mosebekk, Nucl. Phys. A 201, 541 (1973);
J. M. Hansteen, O. M. Johnsen, L. Kocbach, Atomic Data Nucl. Data Tab. 15, 305 (1975)
- /Han2/ J. M. Hansteen, O. P. Mosebekk, Phys. Rev. Lett. 29, 1361 (1972)
- /Has1/ D. Hasselkamp, A. Scharmann, Surf. Sci. 119, L388 (1982);
Vak.-Tech. 31, 242 (1982)
- /Hsn1/ M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys" (McGraw-Hill, New York, 1958)
- /Jen1/ L. H. Jenkins, M. F. Chung, Surf. Sci. 28, 409 (1971); Surf. Sci. 26, 649 (1971)
- /Kau1/ R. L. Kauffman, J. H. Mc Guire, P. Richard, C. F. Moore, Phys. Rev. A 8, 1233 (1973)
- /Kau2/ R. L. Kauffman, K. A. Jamison, T. J. Gray, P. Richard, Phys. Rev. Lett. 36, 1074 (1976)

- /Kna1/ R. Knauf, private Mitteilung
- /Koc1/ L. Kocbach, Report: University of Bergen, Department of Physics (1974);
private Mitteilung
- /Koe1/ R. Köllner, Diplomarbeit (Erlangen, 1984)
- /Kor1/ H. Körber, W. Mehlhorn, Z. Phys. 191, 217 (1966)
- /Lan1/ B. Lang, A. Mosser, J. Microsc. Spectrosc. Elektron 6, 131, (1981)
- /Lat1/ R. Latz, J. Schader, H. J. Frischkorn, P. Koschar, K. O. Groeneveld, IEEE Transact. on Nucl. Sci. NS-30, 913 (1983)
- /Lic1/ W. Lichten, Phys. Rev. 164, 131 (1967)
- /Lie1/ H. Lieske, R. Herzel, Thin Solid Films 61, 197 (1979)
- /Lin1/ C. D. Lin, P. Richard, in "Advances in Atomic and Molecular Physics", Vol.17, eds. D. Bates, B. Bederson (Academic, New York, 1981)
- /Loe1/ F. Löffler, Zulassungsarbeit (Erlangen, 1979)
- /Lof1/ H. Löfgren, L. Wallden, Solid State Commun. 12, 19 (1973)
- /Mad1/ D. H. Madison, E. Merzbacher, in "Atomic Inner-Shell Processes", ed. B. Craseman (Academic, New York, 1975)
- /Man1/ R. Mann, Report No. PA-6-77, Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH (Darmstadt, 1977)
- /Mat1/ D. L. Matthews, B. M. Johnson, J. J. Mackey, C. F. Moore, Phys. Rev. Lett. 31, 1331 (1973)
- /Mat2/ D. L. Matthews, B. M. Johnson, J. J. Mackey, L. E. Smith, W. Hodge, C. F. Moore, Phys. Rev. A 10, 1177 (1974)
- /Mde1/ H. H. Madden, D. M. Zehner, J. R. Noonan, Phys. Rev. B 17, 3074 (1978)
- /MDo1/ J. R. Mc Donald, L. C. Feldman, P. J. Silverman, J. A. Davies, K. Griffiths, T. E. Jackman, P. R. Norton, W. N. Unertl, Nucl. Instr. and Meth. 218, 765 (1983)
- /Mel1/ W. Mehlhorn, D. Stahlherm. Z. Phys. 217, 294 (1968)
- /MGu1/ J. H. Mc Guire, P. Richard, Phys. Rev. A 3, 1374 (1973)
- /MGu2/ E. J. Mc Guire, in "Atomic Inner-Shell Processes", ed. B. Craseman (Academic, New York, 1975)
- /Mis1/ J. Mischler, N. Benazeth, M. Negre, C. Benazeth, Surface Sci. (1983)

- /Mok1/ P. H. Mokler, F. Folkmann, in "Structure and Collisions of Ions and Atoms", ed. I. A. Sellin (Springer, Berlin, 1978)
- /Mus1/ R. G. Musket, W. Bauer, Appl. Phys. Lett. 20, 455 (1972); Thin Solid Films 19, 69 (1973)
- /Ned1/ P. B. Needham, T. J. Driscoll, C. J. Powell, R. J. Stein, Appl. Phys. Lett. 30, 357 (1977); C. J. Powell, R. J. Stein, P. B. Needham, T. J. Driscoll, Phys. Rev. B 16, 1370 (1977)
- /Pes1/ M. Pessa, A. Vuoristo, M. Vulli, S. Aksela, J. Väyrynen, T. Rantala, H. Aksela, Phys. Rev. B 20, 3115 (1979)
- /Ric1/ P. Richard, in "Atomic Inner-Shell Processes", ed. B. Crasemann (Academic, New York, 1975)
- /Rud1/ M. E. Rudd, J. Macek, in "Case Studies in Atomic Physics", Vol. 3, eds. E. W. Mc Daniels, M. C. Mc Dowell (North-Holland, Amsterdam, 1973)
- /Sae1/ G. Saemann-Ischenko, W. Schmidt, Nucl. Instr. and Meth. 218, 757 (1983)
- /Saw1/ G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. 39, 504 (1977)
- /Sch1/ W. Schnellhammer, Doktorarbeit (Erlangen, 1979)
- /Seal/ M. P. Seah, W. A. Dench, Surf. Interf. Anal. 1, 2 (1979)
- /Sell1/ I. A. Sellin, ed., "Structure and Collisions of Ions and Atoms" (Springer, Berlin, 1978)
- /Scm1/ C. Schmiedekamp, B. L. Doyle, T. J. Gray, R. K. Gardner, K. A. Jamison, P. Richard, Phys. Rev. A 18, 1892 (1978)
- /Scn1/ D. Schneider, B. M. Johnson, B. Hodge, C. F. Moore, Phys. Lett. 59A, 25 (1976)
- /Shi1/ D. A. Shirley, Phys. Rev. A 7, 1520 (1973)
- /Sib1/ K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, "ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy" (Uppsala, 1967)
- /Sig1/ P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- /Sla1/ J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- /Smi1/ W. Schmidt, P. Müller, V. Brückner, F. Löffler, G. Saemann-Ischenko, W. Schubert, Phys. Rev. A 24, 2420 (1981)

- /Smi2/ W. Schmidt, Diplomarbeit (Erlangen, 1980)
- /Sta1/ P. Staib, J. Kirschner, Appl. Phys. 3, 421 (1974)
- /Ste1/ P. Steiner, H. Höchst, S. Hüfner, Z. Phys. B 30, 129 (1978)
- /Sto1/ N. Stolterfoht, D. Schneider, D. Burch, H. Wieman, J. S. Risley, Phys. Rev. Lett. 33, 59 (1974)
- /Sto2/ N. Stolterfoht, in "Structure and Collisions of Ions and Atoms", ed. I. A. Seelin (Springer, Berlin, 1978)
- /Sto3/ N. Stolterfoht, D. Schneider, R. Mann, F. Folkmann, J. Phys. B 10, L281 (1977)
- /Sub1/ W. Schubert, Zulassungsarbeit (Erlangen, 1979)
- /Tho1/ E. W. Thomas, R. Whaley, in "Proceedings of the 10th International Conference on Atomic Collisions in Solids" (Bad Iburg, 1983), to be published in Nucl. Instr. and Meth.
- /Uda1/ M. Uda, H. Endo, K. Maeda, Y. Awaya, M. Kobayaski, Y. Sasa, H. Kumagi, T. Tonuma, Phys. Rev. Lett. 42, 1257 (1979)
- /Uda2/ M. Uda, A. Koyama, K. Maeda, Y. Sasa, in "Proceedings of the 10th International Conference on Atomic Collisions in Solids" (Bad Iburg, 1983), to be published in Nucl. Instr. and Meth.
- /Urb1/ P. Urbainsky, Diplomarbeit (Erlangen, 1977)
- /vAt1/ P. M. Th. M. van Attekum, J. M. Trooster, Phys. Rev. B 18, 3872 (1978)
- /Wag1/ J. F. Wager, C. W. Wilmsen, J. Appl. Phys. 50, 874 (1979)
- /Wat1/ R. L. Watson, O. Benka, K. Parthasaradhi, R. J. Maurer, J. M. Sanders, J. Phys. B 16, 835 (1983)
- /Wat2/ R. L. Watson, A. K. Leeper, B. I. Sonobe, T. Chiao, F. E. Jenson, Phys. Rev. A 15, 914 (1977)
- /Wat3/ R. L. Watson, O. Benka, K. Parthasaradhi, R. A. Kenefick, R. J. Maurer, J. M. Sanders, B. Bandong, T. Ritter, IEEE Transact. on Nucl. Sci. NS-30, 919 (1983)
- /Wei1/ R. Weissmann, W. Schnellhammer, R. Koschatzky, K. Müller, Appl. Phys. 14, 283 (1977)
- /Wei2/ R. Weissmann, Habilitationsschrift (Erlangen, 1980)
- /Wen1/ G. Wentzel, Z. Phys. 43, 524 (1927)
- /Whe1/ J. Mc Wherter, D. K. Olsen, H. H. Wolter, C. F. Moore, Phys. Rev. A 10, 200 (1974)
- /Wol1/ P. A. Wolf, Phys. Rev. 95, 56 (1954)



Herrn Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko danke ich sehr für die Überlassung des abwechslungsreichen Themas dieser Arbeit, sein ständiges Interesse an deren Fortgang und die dabei gewährten Freiheiten. Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. R. Watson vom Cyclotron Institute der Texas A&M University danke ich für die überaus freundliche Aufnahme während eines Kurzbesuches an seinem Institut und für die hilfreichen Diskussionen mit ihm und seinen Mitarbeitern. Die Herren Prof. Dr. K. O. Groeneveld und Dr. H. J. Frischkorn vom Institut für Kernphysik der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt waren stets kompetente Ansprechpartner in Sachen der schwerioneneninduzierten Elektronenemission. Herrn Prof. Dr. W. Mehlhorn vom Institut für Physik der Universität Freiburg danke ich für die Durchführung der Hartree-Fock Rechnungen.

Allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe sei herzlichen Dank gesagt für das gute Arbeitsklima, die stete Diskussionsbereitschaft und die Mithilfe bei den vielen Strahlzeiten: R. Adlwarth, Dr. H. Adrian, R. Behrle, Dr. J. Bieger, F. Bömmel, U. Hagen, B. Hensel, G. Hertel, G. Holter, B. Kandolf, M. Kerling, R. Knauf, R. Koellner, G. Lamatsch, Dr. M. Lehmann, A. Meinelt, R. Müller, C. Nölscher, F. Pfirsch, Dr. W. Rösner, B. Schuster, K. Söldner, L. Söldner, H. Stüwe, A. Thomä, G. Voit, W. Woznik, A. Zsida. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn R. Knauf und Frau K. Söldner für die tatkräftige Mitarbeit an der Apparatur und Herrn F. Bömmel für die Erstellung des Datenaufnahmeprogrammes.

Herr Dr. N. Zeman hat dankenswerterweise bei der Suche nach einer geeigneten Untergrundfunktion mitgeholfen.

Der mechanischen Werkstatt, der elektronischen Werkstatt und den übrigen allgemeinen Diensten des physikalischen Instituts danke ich für die große Hilfsbereitschaft und die zügige Ausführung aller Aufträge. Insbesondere gilt dieser Dank den Herren G. Heimpel, G. Merkel und G. Muhr für ihre Mithilfe bei der Planung der Werkstattaufträge.

Meinen Eltern danke ich, daß sie mir das Physikstudium ermöglichen.

Schließlich bedanke ich mich ganz herzlich bei Frau G. Voit für die moralische Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit und für ihre Geduld und ihren Einsatz bei der Reinschrift des Manuskriptes.

Lebenslauf

21. April 1954 geboren in Ebersdorf bei Coburg als Sohn des
Schreinermeisters Heinz Schmidt und der Haus-
frau Isolde Schmidt, geb. Welsch
- September 1960 - Besuch der Volksschule in Ebersdorf
Juli 1964
- September 1964 - Besuch des mathematisch-naturwissenschaftli-
Mai 1973 chen Gymnasiums Ernestinum in Coburg, Abschluß
mit dem Abitur
- Juli 1973 - Ableisten des Grundwehrdienstes beim Jägerba-
Sept. 1974 taillon 351 der Bundeswehr in Hammelburg
- November 1974 - Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-
Juli 1980 Universität Erlangen-Nürnberg, Vordiplom im
November 1976, Abschluß mit dem Diplom nach
dem 12. Semester
- Seit Aug. 1980 wissenschaftlicher Angestellter am Tandemlabor
des Physikalischen Institutes der Universität
und Anfertigung einer Doktorarbeit bei Prof.
Dr. G. Saemann-Ischenko

